This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

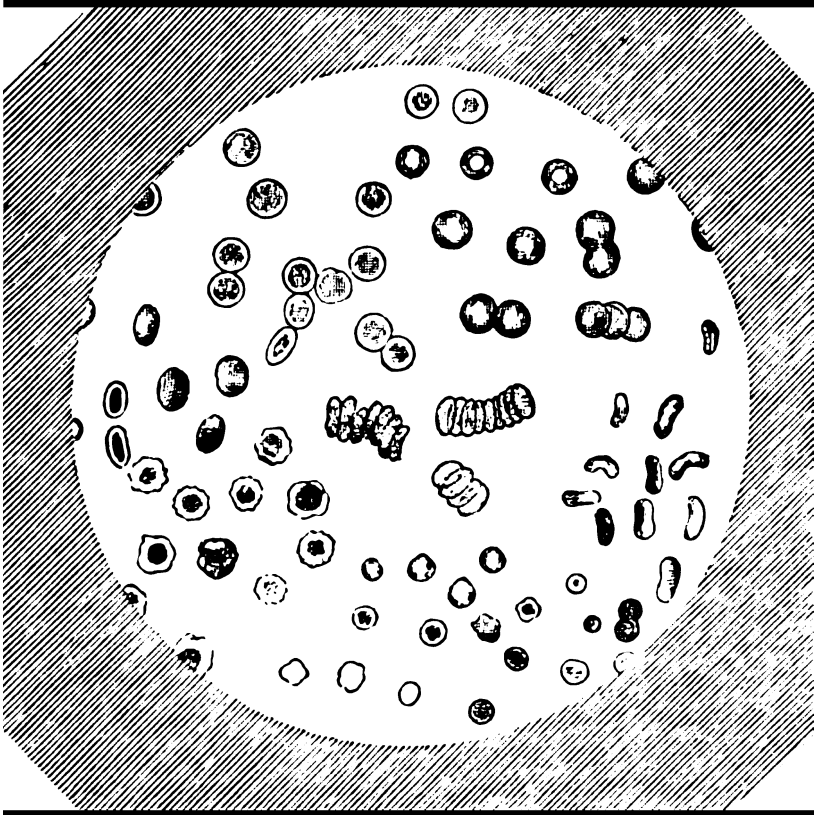
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Nouveaux éléments de chimie médicale et de chimie biologique

Rodolphe Engel

Digitized by Google

6000412411

PRESS G.21
SHELF F.
No 4

19352 e 211

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

NOUVEAUX ÉLÉMENTS

DE CHIMIE MÉDICALE

ET DE CHIMIE BIOLOGIQUE

Digitized by Google

PUBLICATIONS DU MÊME AUTEUR :

Contribution à l'étude des glycocolles et de leurs dérivés. Paris, 1875. Gr. in-8°, 47 p.

La Série grasse et la Série aromatique, comparaison des deux séries. Paris, 1876. In-8°, 112 p.

NANCY, IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT ET Cie

Digitized by Google

NOUVEAUX ÉLÉMENTS

DE

CHIMIE MÉDICALE

ET DE

CHIMIE BIOLOGIQUE

AVEC

LES APPLICATIONS A L'HYGIÈNE, A LA MÉDECINE LÉGALE
ET A LA PHARMACIE

PAR R. ENGEL

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

Avec 117 figures intercalées dans le texte

2 FEB 78

PARIS

LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

RUE HAUTEFEUILLE, 19, PRÈS DU BOULEVARD SAINT-GERMAIN

LONDRES

BAILLIÈRE, TINDALL AND COX

MADRID

CARLOS BAILLY BAILLIÈRE

1878

Tous droits réservés

Digitized by Google

Digitized by Google

PRÉFACE

La *chimie médicale* a un double objet : la connaissance des corps qui constituent l'organisme animal et la connaissance des substances qui y sont introduites en vue de remédier à un état de maladie.

L'étude des différentes substances qui se trouvent à l'état normal dans l'économie, ou qui s'y produisent dans des cas pathologiques, et celle des phénomènes chimiques de la vie ont pris, sous l'influence des incessants progrès de la chimie, un développement si considérable qu'on en a fait pour ainsi dire une science à part, la *chimie biologique*.

Quant à l'étude des médicaments, il n'est pas besoin d'insister sur l'importance qu'elle présente, soit au médecin pour en prescrire l'usage avec sécurité et se rendre compte de son action, soit au pharmacien pour en constater l'identité et en reconnaître la pureté, soit au médecin-légiste et à l'expert-chimiste pour découvrir la trace criminelle du poison.

Digitized by Google

L'intelligence de tous ces faits, de toutes ces applications de la chimie directement utiles au médecin et au pharmacien, nécessite la connaissance de l'ensemble de la chimie : On ne peut séparer, a dit M. Wurtz [1], les applications d'une science de la science elle-même.

Aussi, ai-je conservé à cet ouvrage le cadre des traités de chimie, et rangé en familles tous les composés sériés. J'ai pu ainsi compléter l'histoire spéciale des différents corps étudiés par l'histoire générale de tous les corps de la même famille.

J'ai divisé mon livre en quatre parties, que j'ai intitulées, la première : *Généralités;* la deuxième, *Études des corps simples et de leurs composés;* la troisième, *Chimie organique.* Dans une quatrième partie j'ai indiqué la *composition des principaux liquides de l'économie* qui ont été soumis à l'analyse. L'étude des liquides et des tissus à l'état normal et à l'état pathologique appartient à la physiologie et à la pathologie. La chimie n'a à s'occuper que de l'histoire des corps définis qui les constituent.

Pour chaque corps que j'ai étudié, j'ai traité de l'état naturel et de l'emploi en médecine; des modes de production et des procédés de préparation, des propriétés physiques et chimiques, des caractères, des impuretés et des moyens de les faire disparaître, de l'action sur l'économie et de l'élimination, lorsque le corps se trouve dans l'organisme.

---

[1] Wurtz, *Traité élémentaire de Chimie médicale.*

Digitized by Google

Écrivant un livre élémentaire pour les élèves, j'ai été sobre d'indications bibliographiques : je dois néanmoins citer parmi les ouvrages auxquels j'ai largement puisé ceux de Wurtz, de Ch. Robin, de Arm. Gautier, de Naquet, de Grimaux, de Amb. Tardieu, d'Andouard, de Frey, de Hoppe-Seyler, de Gorup-Besanez, de Funke, etc.

Appelé depuis peu à l'honneur d'enseigner la chimie médicale à la Faculté de Médecine de Montpellier, j'ai pensé que ce livre, commencé alors que j'étais encore professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Nancy, pourrait rendre service aux élèves en médecine et en pharmacie. Le professeur de chimie dans les Facultés de Médecine doit s'efforcer, à mon avis, non de faire des chimistes, ce qui est impossible, mais d'apprendre aux étudiants à lire et à comprendre la chimie; ils pourront alors se tenir au courant des progrès constants d'une science qui leur est si utile et suivre avec fruit les manipulations chimiques auxquelles ils sont exercés.

C'est là le but que je me suis proposé.

Nancy, octobre 1877.

R. Engel.

Digitized by Google

Digitized by Google

NOUVEAUX ÉLÉMENTS

DE

CHIMIE MÉDICALE

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS.

§ 1er. — NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

a. Définitions. — Tout ce qui frappe nos sens et remplit l'espace se nomme *matière* ou *substance*.

La matière limitée porte le nom de *corps*. L'ensemble de tous les corps constitue *la nature*.

L'étude des corps organisés, la recherche des lois de la vie, l'histoire physique de notre globe et la description des corps bruts qui se trouvent tout formés dans la nature, appartiennent aux *sciences naturelles*. Celles-ci ne s'occupent nullement des modifications que les corps peuvent éprouver sous l'influence d'autres corps ou d'agents divers, modifications dont l'étude fait l'objet des *sciences physiques*.

b. Phénomènes physiques et phénomènes chimiques. — Lorsque l'on étudie les modifications que les corps éprouvent sous l'influence d'autres corps ou de tel ou tel agent, on voit deux séries de phénomènes tout à fait différents.

1° Tantôt les corps acquièrent des propriétés nouvelles, en général peu nombreuses, et qui disparaissent plus ou moins rapidement avec la cause qui leur a donné naissance.

Digitized by Google

Les autres propriétés de ces corps ne sont pas modifiées, de telle sorte que, si l'on fait abstraction de ces propriétés nouvelles, il est impossible de découvrir un changement dans leur nature. Un exemple fera mieux comprendre cet ordre de phénomènes.

Si je frotte avec un morceau de drap une baguette de verre ou un bâton de résine, je donne au verre ou à la résine la propriété d'attirer des corps légers, tels que : des barbes de plume, de la sciure de bois. Mais, abstraction faite de cette propriété nouvelle, la baguette de verre et le bâton de résine n'ont éprouvé aucune altération dans leurs propriétés. Leur aspect physique, leur poids, leur densité n'ont pas changé ; en un mot, le verre est resté verre, la résine est restée résine. Enfin, cette propriété nouvelle disparaît au bout de peu de temps.

Ce sont là des *phénomènes physiques*.

2° Tantôt, au contraire, les propriétés des corps changent complétement et les changements qui se sont opérés sont durables et permanents. Ainsi, par exemple, si je mets un morceau de potassium, corps que nous apprendrons à connaître plus tard, en contact avec un peu d'eau, immédiatement on voit une action plus profonde se manifester. Le potassium prend feu et disparaît complétement; si l'opération se fait dans un appareil propre à recueillir les gaz, on constate la formation d'un gaz combustible et très-léger ; enfin l'eau n'est plus, comme avant l'opération, de l'eau pure. Elle jouit maintenant de la propriété de bleuir certaines matières colorantes végétales rouges, de brunir des matières colorantes jaunes. Le potassium et l'eau ont éprouvé des modifications profondes et durables et des corps nouveaux ont pris naissance.

Ce sont là des *phénomènes chimiques*. Leur étude fait l'objet de la *chimie*.

§ 2. — CONSTITUTION DE LA MATIÈRE.

a. Corps simples. Corps composés. — Lorsque l'on étudie les corps, on est amené à en distinguer deux grandes classes : les *corps simples* et les *corps composés*.

Prenons, par exemple, une substance dont nous étudierons plus loin les propriétés, l'oxyde de mercure. Si nous la

Digitized by Google

chauffons, nous obtenons deux corps nouveaux : de l'oxygène et du mercure. L'oxyde de mercure est ce que l'on appelle un *corps composé*. Mais maintenant, de quelque manière que l'on traite l'oxygène ou le mercure, on ne peut plus en extraire de nouvelles substances. Ce sont des *corps simples*.

Tous les corps, qu'ils soient simples ou composés, ont des propriétés communes. Ils sont *divisibles*. Ainsi, par des moyens purement mécaniques, on peut réduire un petit lingot d'or du poids de 1 gramme, par exemple, en feuilles de $^1/_{12000}$ de millimètre d'épaisseur, et ces feuilles elles-mêmes peuvent être divisées en une multitude de parties. Ils sont *compressibles* et *extensibles*, c'est-à-dire qu'ils peuvent diminuer ou augmenter de volume par suite d'influences extérieures.

Pour rendre compte de ces propriétés générales de la matière, on a eu recours à une hypothèse fort simple sur sa constitution, hypothèse qui a presque la certitude d'un axiome.

b. Hypothèse sur la constitution de la matière. — Voici cette hypothèse : Les corps ne sont pas formés d'une matière continue à elle-même, mais bien de petites masses placées à une certaine distance les unes des autres et exécutant des mouvements dans les espaces qui les séparent, comme le font les astres dans l'univers. La dilatation et la contraction des corps s'expliquent dès lors facilement par l'augmentation ou la diminution des espaces qui séparent les particules de matière. Des attractions et des répulsions s'exercent entre ces particules, et, pour expliquer comment il se fait qu'elles ne peuvent arriver au contact, on admet que la répulsion augmente, à de faibles distances, suivant une loi plus rapide que l'attraction.

On a donné le nom de *molécules* à ces particules de matière, et on nomme *cohésion* la force qui unit les molécules entre elles pour former les corps. En réalité, la cohésion n'est qu'un mot par lequel on exprime une propriété de la matière.

Mais ces molécules ne sont pas la plus petite quantité de matière dont on conçoit l'existence. Considérons, par exemple, l'oxyde de mercure dont nous avons déjà parlé. Nous savons que, sous l'influence de la chaleur, ce corps donne naissance à deux nouvelles substances : le mercure et l'oxygène. Dans la plus petite partie d'oxyde de mercure

Digitized by Google

que nous puissions concevoir, autrement dit dans la molécule d'oxyde de mercure, il y aura nécessairement encore de l'oxygène et du mercure, c'est-à-dire deux petites masses différentes. Ces masses, qui constituent la molécule elle-même, portent le nom d'*atomes* (de α privatif et τεμνω, je coupe). Elles sont indivisibles. On exprime par le mot *affinité* la propriété qu'ont les atomes de s'unir entre eux pour former des molécules.

En généralisant cette manière de concevoir la constitution des corps, on est amené à considérer les molécules des corps simples comme formées également par la juxtaposition d'au moins deux atomes de la substance. Nous verrons, du reste, un peu plus loin, que cette extension est légitimée par les faits.

Ainsi, en résumé, les corps, qu'ils soient simples ou composés, sont formés par la juxtaposition de molécules qui, elles-mêmes, sont constituées par l'union d'atomes.

c. Hypothèse d'Ampère sur la constitution des gaz. — On sait que tous les gaz ont sensiblement le même coefficient de dilatation, c'est-à-dire que, toutes choses étant égales d'ailleurs, ils augmentent sensiblement de la même quantité sous l'influence d'un égal accroissement de température. Si l'on comprime les gaz, on remarque également que, toutes choses étant égales d'ailleurs, ils diminuent sensiblement d'une même quantité sous l'influence d'un égal accroissement de pression.

Avogadro, en 1811, et plus tard Ampère, en 1814, se basant sur ces propriétés des corps à l'état gazeux, ont émis l'hypothèse que : *Des volumes égaux de gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment le même nombre d'atomes.*

Telles sont, en résumé, les idées admises par les physiciens sur la constitution de la matière. Nous verrons plus loin qu'elles rendent facilement compte des lois suivant lesquelles les corps s'unissent entre eux.

§ 3. — COMBINAISONS CHIMIQUES. — LOIS.

a. Combinaison. Mélange. — Nous avons vu que les corps peuvent se diviser en deux grandes classes : les *corps simples,* ou *éléments,* et les *corps composés.*

Chauffons, par exemple, le mercure à une température

Digitized by Google

voisine de son point d'ébullition dans une atmosphère d'oxygène, et peu à peu nous verrons le mercure se recouvrir d'une poussière rouge de cet oxyde de mercure dont nous avons déjà parlé. Sous l'influence de la chaleur, le mercure et l'oxygène se sont unis, *combinés,* comme on dit, et un corps composé, l'oxyde de mercure, est résulté de cette *combinaison.*

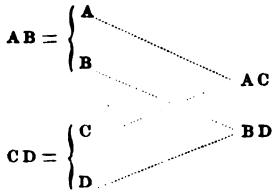
La combinaison se distingue du simple mélange : 1° en ce que, dans la combinaison, le rapport entre les éléments constituants est constant, comme nous le verrons plus loin, tandis que, dans le mélange, ce rapport est quelconque; 2° en ce que les éléments constituants gardent, dans le mélange, les propriétés qui leur sont propres, tandis que dans la combinaison ils perdent ces propriétés, et le composé qui a pris naissance en a acquis de toutes nouvelles.

Je citerai l'exemple bien connu d'un mélange de soufre et de fer. Je puis mélanger de la limaille de fer et de la fleur de soufre dans telles proportions que bon me semble, et, dans ce mélange, le fer gardera la propriété d'être attiré par l'aimant; le soufre, celle de se dissoudre dans le sulfure de carbone. Au contraire, je ne retrouve plus, dans l'oxyde de mercure, ni les propriétés du mercure, ni celles de l'oxygène. Ces deux éléments existent pourtant dans l'oxyde de mercure, et nous pouvons y démontrer leur présence en chauffant ce composé à une température supérieure à celle où il s'est formé. Nous savons qu'alors la combinaison d'oxyde de mercure se détruit, se *décompose,* et nous obtenons l'oxygène et le mercure qui avaient disparu au moment de la combinaison. Si nous avions chauffé le mercure dans une quantité déterminée d'oxygène, nous aurions constaté que la quantité de ce gaz disparue dans la formation de l'oxyde de mercure était égale à celle que nous obtenons ensuite en décomposant cet oxyde par la chaleur; nous aurions constaté que l'augmentation de poids du mercure, après sa transformation en oxyde, était précisément égale au poids de l'oxygène disparu; nous aurions constaté, en un mot, que *dans les combinaisons et les décompositions chimiques, rien ne se perd, rien ne se crée.*

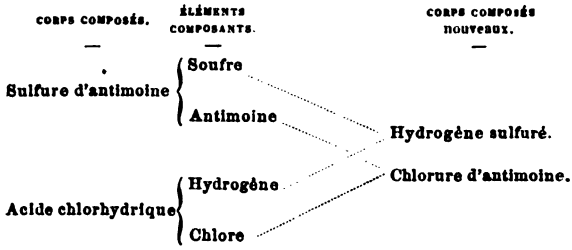
Jusqu'à présent, nous n'avons parlé que de la combinaison entre deux éléments. On obtient ainsi des composés *binaires.* Ces composés peuvent se combiner à un nouvel élément ou à un corps composé lui-même pour donner ainsi naissance à des composés *ternaires, quaternaires,* etc.

Digitized by Google

Enfin, deux corps composés échangent souvent les éléments qui les constituent. Soient A, B, C et D, quatre éléments ; AB et CD deux corps composés. Ils pourront, en agissant l'un sur l'autre, échanger leurs éléments en donnant naissance à deux nouveaux composés, AC et BD. Le schéma suivant rend compte de ce fait :



Exemple :



C'est là ce que l'on appelle un phénomène de *double décomposition.*

b. Influence des divers agents et de l'état des corps sur les combinaisons. — 1° La chaleur, la lumière, l'électricité favorisent les combinaisons. Nous avons déjà vu que le mercure ne se combinait pas à l'oxygène à la température ordinaire, mais que la combinaison avait lieu à une température voisine du point d'ébullition du mercure. Nous verrons plus loin des exemples de combinaisons qui s'opèrent sous l'influence de la lumière (V. § 9, d.) ou sous celle de l'électricité (V. *Acétylène*).

2° Les corps se combinent aussi plus facilement à *l'état*

Digitized by Google

naissant, c'est-à-dire à cet état particulier dans lequel ils se trouvent au moment où ils sortent d'une combinaison.

3° Les corps sont ou solides, ou liquides, ou gazeux. Une même substance peut affecter les trois états. Portons, par exemple, un morceau de glace à une température supérieure à 0°, nous le verrons devenir liquide; chauffons l'eau obtenue par la fusion de la glace, à 100°, elle prendra l'état gazeux, se transformera en vapeur. L'expérience apprend que les combinaisons se font surtout facilement lorsque les corps sont à l'état liquide. Or, lorsqu'un corps se dissout dans un liquide, il prend lui-même l'état liquide; on comprend donc facilement l'influence de la dissolution sur les combinaisons. Les anciens disaient déjà, mais d'une façon trop absolue : *Corpora non agunt, nisi soluta.*

4° Enfin, certains corps jouissent de la propriété de s'unir plus facilement à tel élément qu'à tous les autres. On désigne souvent sous le nom d'*affinité* cette propriété élective des corps. Cette acception du mot affinité diffère de celle que nous lui avons donnée au § 2. En disant qu'un corps A a beaucoup d'affinité pour un corps B, on exprime simplement par un mot la tendance à se combiner qu'ont les corps A et B. Cette propriété élective des corps est un fait d'expérience, mais peut jusqu'à un certain point se prévoir.

Un composé binaire soumis à l'action d'un courant électrique se décompose en ses éléments. L'un se rend au pôle positif; on le dit électro-négatif. L'autre va au pôle négatif; on le dit électro-positif. Berzélius a classé les corps en une série linéaire de telle sorte qu'un élément quelconque soit électro-positif vis-à-vis de tous ceux qui le précèdent, et électro-négatif vis-à-vis de ceux qui le suivent dans la série linéaire. Deux corps ont une tendance d'autant plus grande à s'unir qu'ils sont plus éloignés l'un de l'autre dans la série.

c. Loi des proportions définies. — *Les rapports en poids suivant lesquels les corps se combinent sont invariables pour chaque combinaison.*

Prenons, par exemple, 10 centimètres cubes d'une solution de potasse et versons-y, goutte à goutte, de l'acide sulfurique étendu d'eau et contenu dans une burette graduée. Il arrivera un moment où toute la potasse sera neutralisée par l'acide sulfurique, c'est-à-dire que la potasse aura perdu la propriété qu'elle avait de bleuir le papier de tournesol rougi par un acide. L'acide sulfurique, de son côté, par son action

Digitized by Google

sur la potasse, a perdu la propriété qu'il avait de rougir fortement le papier bleu de tournesol. Nous avons maintenant en solution un corps nouveau, du sulfate de potassium. Si nous notons la quantité d'acide sulfurique qu'il a fallu pour arriver à ce résultat, nous constaterons qu'il faudra toujours la même quantité de cet acide pour neutraliser 10 centimètres cubes de la solution de potasse ; qu'il en faudra deux fois plus pour neutraliser 20 centimètres cubes de la même solution potassique, trois fois plus pour neutraliser 30 centimètres cubes, etc.

C'est grâce aux travaux de Wenzel, Richter et Proust que cette loi a été acquise à la science.

d. Loi des proportions multiples. — *Lorsque deux corps,* A *et* B, *en s'unissant peuvent former plusieurs combinaisons, la quantité du corps* A *restant constante, les quantités pondérales du corps* B *varieront suivant des rapports multiples très-simples.*

Ainsi, par exemple, l'azote et l'oxygène forment, en se combinant l'un à l'autre, cinq combinaisons qui renferment :

La 1re	pour	14 d'azote,	8 d'oxygène.			
La 2e	pour	14 d'azote,	16 d'oxygène	=	2 × 8.	
La 3e	—	14 —	24	—	=	3 × 8.
La 4e	—	14 —	32	—	=	4 × 8.
La 5e	—	14 —	40	—	=	5 × 8.

c'est-à-dire que dans ces différentes combinaisons le poids de l'azote restant constant, les poids de l'oxygène seront entre eux comme 1 : 2 : 3 : 4 : 5. La loi des proportions multiples est due à Dalton.

e. Équivalents. — L'expérience prouve que si l'on combine le chlore à l'hydrogène, au zinc, au mercure, et que l'on prenne de chacune de ces combinaisons des quantités telles qu'elles renferment chacune, par exemple, 35,5 de chlore, les quantités d'hydrogène, de zinc et de mercure seront : 1, 33, et 100. Une partie d'hydrogène, 33 de zinc, etc., *s'équivalent* donc par rapport à 35,5 de chlore. Si maintenant nous combinons ces corps à l'oxygène, nous constaterons que pour 8 d'oxygène il faudra 1 d'hydrogène, 33 de zinc et 100 de mercure. Les mêmes quantités de ces métaux s'équivalent donc encore par rapport à 8 d'oxygène. Enfin, on obtient un composé défini qui renferme 8 d'oxygène pour 35,5 de chlore.

Les nombres 1, 33, 100, 8 et 35,5, représentent les pro-

Digitized by Google

portions suivant lesquelles les corps dont nous venons de parler se combinent entre eux. On les désigne sous le nom d'*équivalents*. On a pris pour unité l'équivalent de l'hydrogène qui de tous est le moins élevé.

Pour déterminer l'équivalent d'un corps quelconque, il faudra donc chercher quel est le poids de ce corps qui se combine à 1 d'hydrogène ou à une quantité d'une substance quelconque équivalente à 1 d'hydrogène.

f. Loi de l'isomorphisme ou de Mitscherlich. — Lorsqu'un élément peut former, en se combinant aux autres éléments, deux séries de combinaisons, la méthode précédente ne suffit pas, à elle seule, à déterminer l'équivalent d'un corps. Ainsi, par exemple, le cuivre forme avec le chlore deux combinaisons qui renferment, pour 35,5 de chlore, la première 31,75 et la deuxième 63,5 de cuivre; le même métal forme avec l'oxygène deux combinaisons qui renferment, pour 8 d'oxygène, la première 31,75 et la seconde 63,5 de cuivre. Dans ce cas, l'équivalent du cuivre est-il 31,75, ou le double, 63,5 ? Dans le plus grand nombre des cas, la loi de Mitscherlich permet de se fixer sur le véritable équivalent d'un corps.

Voici cette loi :

Les corps composés offrant une composition semblable possèdent, en général, la même forme cristalline, sont isomorphes, comme on dit.

D'après cette loi on ne peut comparer entre eux que des corps isomorphes. Or, le chlorure de cuivre, dans lequel 35,5 de chlore sont combinés à 63,5 de cuivre, et le chlorure d'argent, dans lequel 35,5 de chlore sont combinés à 108 d'argent, sont isomorphes. Le véritable équivalent du cuivre sera donc 63,5.

Mais il n'est pas moins vrai que dans le deuxième chlorure de cuivre 31,75 de cuivre tenaient aussi la place de 108 d'argent, et qu'en réalité les corps ont autant d'équivalents qu'ils forment de combinaisons avec les autres éléments. Le mot équivalent n'a donc pas un sens très-net. Sans m'arrêter longtemps sur cette question, je citerai un dernier exemple. Nous avons vu que 14 parties d'azote se combinaient à 8, 16, 24, etc., d'oxygène ; que l'équivalent de l'azote était 14. Or, 8 d'oxygène s'unissent à 1 d'hydrogène pour former de l'eau. Lorsque l'azote et l'hydrogène s'unissent, la combinaison devrait donc se faire dans le rapport de 14 à 1. Elle se fait dans le rapport de 14 à 3.

Digitized by Google

g. Lois des volumes ou lois de Gay-Lussac. — Gay-Lussac a établi par de nombreuses expériences que, lorsque les corps qui se combinent affectent l'état gazeux :

1° *Il y avait un rapport simple entre les volumes des gaz qui se combinent ;*

2° *Il y avait un rapport simple entre la somme des volumes des gaz composants et le volume des gaz résultant de la combinaison.*

Exemples :

1 vol. d'hydrogène et 1 vol. de chlore donnent 2 vol. d'acide chlorhydrique ;
2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène donnent 2 vol. de vapeur d'eau ;
3 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'azote donnent 2 vol. de gaz ammoniac.

§ 4 — THÉORIE ATOMIQUE.

a. Hypothèse des atomes qui se juxtaposent. — Nous avons étudié, dans les deux paragraphes précédents, d'abord les idées qui règnent dans la science sur la constitution de la matière, ensuite les lois suivant lesquelles se font les combinaisons chimiques.

Nous allons maintenant voir si l'hypothèse que l'on a faite sur la constitution de la matière explique les différentes lois des combinaisons chimiques. S'il en est ainsi, on conçoit tout de suite que cette hypothèse, en même temps qu'elle jettera un grand jour sur la nature intime des combinaisons chimiques, sera considérablement fortifiée par les lois mêmes qu'elle explique. Une hypothèse, en effet, lorsqu'elle rend compte des faits connus, lorsqu'elle mène à la découverte de lois nouvelles, doit être tenue pour l'expression de la vérité.

C'est Dalton qui, le premier, chercha à concilier les idées que les physiciens ont émises sur la constitution de la matière avec les lois fondamentales des combinaisons des corps entre eux. Il donna à l'atome un sens plus net que celui qu'on lui avait donné jusqu'alors. Pour Dalton, l'atome de chaque matière a un poids déterminé, et la combinaison chimique résulte de l'union des atomes. Dès lors, la loi des proportions définies et le fait des équivalents sont expliqués.

Supposons, par exemple, qu'un atome d'argent pèse 108 fois et un atome de chlore 35,5 fois autant qu'un atome

Digitized by Google

d'hydrogène. Si cet atome de chlore s'unit à un atome d'argent et à un atome d'hydrogène, n'est-il pas évident qu'il faudra un poids d'argent 108 fois supérieur à celui d'hydrogène pour saturer la même quantité de chlore? 108 d'argent et 1 d'hydrogène s'équivalent donc par rapport à 35,5 de chlore. Maintenant, que l'on unisse un atome d'hydrogène et un atome de chlore ou *n* atomes de ces deux corps, les rapports en poids ne changeront pas et il faudra toujours 35,5 fois plus de chlore que d'hydrogène pour avoir par l'union de ces deux corps une combinaison définie.

Quant à la loi des proportions multiples, Dalton la déduisit *à priori* de son hypothèse. En effet, si les combinaisons résultent de la juxtaposition des atomes, il est évident que l'atome d'azote, par exemple, ne pourra se combiner qu'avec 1, 2, 3, 4, etc., c'est-à-dire avec un nombre entier d'atomes d'oxygène, et dès lors, si la quantité d'azote reste constante dans ces différentes combinaisons, les quantités d'oxygène seront successivement doubles, triples, etc.

Restent les lois suivant lesquelles les corps se combinent lorsqu'ils affectent l'état gazeux. Ces lois peuvent, comme la loi des proportions multiples, se déduire de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère sur la constitution des gaz. En effet, si volumes égaux de gaz renferment le même nombre d'atomes, et si, d'un autre côté, les combinaisons résultent de la juxtaposition des atomes, il est évident que lorsque deux gaz se combineront, il devra y avoir un rapport simple : 1° entre les volumes des gaz qui se combinent ; 2° entre la somme des volumes des gaz composants et le volume du gaz résultant de la combinaison.

Ainsi la loi des proportions définies, celle des proportions multiples, les équivalents, les lois de Gay-Lussac, en un mot, toutes les lois suivant lesquelles s'effectuent les combinaisons chimiques, sont expliquées par l'hypothèse des atomes qui se juxtaposent dans les combinaisons.

b. Poids atomiques. Différence entre les poids atomiques et les équivalents. — Nous avons vu que, dans la théorie atomique, l'atome de chaque matière a un poids déterminé. Les poids atomiques des corps simples diffèrent, dans un grand nombre de cas, des équivalents. En effet, désignons par les *symboles* H et O des quantités d'hydrogène et d'oxygène égales aux équivalents de ces deux éléments, qui sont 1 et 8 (V. § 3, *e*), l'eau formée par la combinaison d'un équivalent d'hydrogène et d'un équiva-

Digitized by Google

lent d'oxygène pourra se représenter par *la formule* H O. D'un autre côté, nous savons que *deux volumes* d'hydrogène s'unissent à *un volume* d'oxygène pour former de l'eau, autrement dit, comme volumes égaux de gaz renferment même nombre d'atomes, que deux atomes d'hydrogène sont combinés à un atome d'oxygène dans une molécule d'eau. En représentant par les symboles H et O, non plus les équivalents, mais les poids atomiques de ces deux corps, il faudra formuler l'eau $\frac{H}{H}O = H^2O$. Dans ce cas, si nous prenons pour unité des poids atomiques le poids de l'atome d'hydrogène, le poids atomique de l'oxygène sera évidemment 16. A la lecture de la formule en équivalent H O, nous voyons que dans l'eau il entre en poids 1 partie d'hydrogène et 8 parties d'oxygène ; mais cette formule ne nous dit pas le rapport en volumes de ces deux corps. La formule H^2O nous indique non-seulement le rapport qu'il y a entre les poids, mais encore le rapport qu'il y a entre les volumes de l'hydrogène et de l'oxygène.

Ainsi, en dehors de toute hypothèse, en écrivant l'eau H^2O (formule dans laquelle O = 16), nous écrivons à la fois et que le rapport en poids entre l'hydrogène et l'oxygène est $\frac{2}{16} = \frac{1}{8}$ et que le rapport en volumes est $\frac{2}{1}$.

Le poids atomique de l'oxygène est donc 16 ; son équivalent n'est que 8. Le soufre, qui a avec l'oxygène les plus grandes analogies, a pour poids atomique 32, pour équivalent 16.

c. Détermination des poids moléculaires. — Rappelons ici les exemples cités au § 3, *g* :

1 vol. d'hydrogène et 1 vol. de chlore donnent 2 vol. d'acide chlorhydrique;
2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène donnent 2 vol. de vapeur d'eau;
3 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'azote donnent 2 vol. de gaz ammoniac,

ce que l'on peut écrire :

$$H + Cl = HCl = 2 \text{ volumes.}$$
$$2H + O = H^2O = 2 \quad —$$
$$3H + Az = H^3Az = 2 \quad —$$

Les formules HCl, H^2O, AzH^3, représentent respectivement une molécule d'acide chlorhydrique, une molécule d'eau, une molécule de gaz ammoniac, et nous voyons que

Digitized by Google

la molécule de ces trois corps occupe toujours deux volumes si l'atome d'hydrogène en occupe un.

Il faut en conclure que l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, dans laquelle n'entre pas la distinction entre l'atome et la molécule [1], doit, pour les gaz composés, s'énoncer ainsi : *Volumes égaux de gaz renferment le même nombre de molécules.* Mais les gaz, qu'ils soient simples ou composés, jouissent des mêmes propriétés physiques. En généralisant, on arrive donc à considérer les gaz simples comme renfermant eux-mêmes des molécules. Seulement, dans les gaz simples, les atomes qui constituent la molécule sont de la même espèce, et alors l'hypothèse d'Ampère, telle que nous venons de l'énoncer, s'applique à tous les gaz, qu'ils soient simples ou composés. Supposons, par exemple, que deux volumes d'acide chlorhydrique renferment 1,000 molécules de ce gaz, un volume en renfermera 500. Mais ces 1,000 molécules renferment 1,000 atomes de chlore et 1,000 atomes d'hydrogène, et proviennent de la combinaison d'un volume de chacun de ces gaz. Donc :

1 volume	H	renfermera	1000 at. =	500 mol.	H. H.
1 —	Cl	—	1000 at. =	500 mol.	Cl. Cl.
1 —	HCl.	—		500 mol.	H. Cl.

Le rapport entre les poids de volumes égaux de gaz donnera donc le rapport entre les poids des molécules de ces gaz. *On appelle poids moléculaire d'un corps le rapport du poids de la molécule de ce corps au poids de la molécule d'hydrogène.* Par convention, on admet que la molécule d'hydrogène occupe deux volumes.

Il sera facile, étant donnée la densité d'un gaz ou d'une vapeur par rapport à l'air, de trouver sa densité par rapport à l'hydrogène. On sait, en effet, qu'un volume d'air pesant 1, un volume d'hydrogène pèse 0,0693. Comme le fait voir le rapport $\frac{1}{0,0693}$, l'hydrogène est 14,44 fois plus léger que l'air. *Il suffira donc de multiplier par 14,44 la densité d'un gaz par rapport à l'air pour avoir sa densité par rapport à 1 volume d'hydrogène, et par 2 × 14,44 = 28,88 pour*

[1] Avogadro et Ampère n'avaient pas confondu les molécules avec les atomes. Cette confusion a été faite plus tard.

Digitized by Google

avoir sa densité par rapport à 2 volumes d'hydrogène, c'est-à-dire son poids moléculaire.

Remarques. 1° Nous avons vu que tous les poids moléculaires correspondent à 2 volumes gazeux, la molécule d'hydrogène occupant 2 volumes. Certains corps, le chlorure ammonique, par exemple, paraissent faire exception à cette loi. Mais l'exception n'est qu'apparente. Car le chlorure ammonique, sous l'influence de la chaleur, se décompose en deux corps qui occupent chacun 2 volumes ; de telle sorte que la molécule de chlorure ammonique paraît occuper 4 volumes. C'est là un phénomène de dissociation. Le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas d'entrer dans plus de détails à ce sujet. Nous verrons, du reste, plus loin des exemples de dissociation.

2° Il y a un grand nombre de corps composés dont la densité de vapeur ne peut être déterminée, parce que ces corps se décomposent à une température inférieure à celle où ils se réduiraient en vapeurs. Dans ce cas, les analogies, les combinaisons dans lesquelles on peut faire entrer ces corps, les produits de leur décomposition, permettent le plus souvent d'établir le poids de leur molécule.

3° En général, la molécule des corps simples est formée de deux atomes. Il y a pourtant des exceptions. Les molécules de phosphore et d'arsenic renferment 4 atomes. Celles du mercure et du cadmium paraissent n'être formées que d'un atome. On dit, dans ce cas, que la molécule et l'atome se confondent.

La distinction entre la molécule et l'atome dans les corps simples explique l'influence de l'état naissant sur les combinaisons. En effet, à l'état naissant, c'est-à-dire à cet état où se trouve un corps lorsqu'il sort d'une combinaison, l'atome du corps est libre et, par conséquent, plus susceptible d'entrer dans une autre combinaison que lorsqu'il s'est uni à lui-même pour former une molécule.

d. Détermination des poids atomiques. — Les corps composés ne peuvent avoir qu'un poids moléculaire ; les corps simples ont à la fois un poids moléculaire et un poids atomique.

Deux méthodes principales servent à déterminer les poids atomiques :

1° Étant donnés les poids moléculaires d'un certain nombre de composés dans lesquels entre l'élément dont on cherche le poids atomique, on détermine la quantité de cet

Digitized by Google

élément qui entre dans chacune de ces molécules et on prend pour poids atomique la plus petite de ces quantités.

Exemple :

	POIDS moléculaire.	COMPOSITION QUANTITATIVE.		
Eau	18	2 Hydrog.		16 Oxygène.
Protoxyde d'azote. .	44	28 Azote.		16 Oxygène.
Bioxyde d'azote. . .	30	14 Azote.		16 Oxygène.
Alcool	46	6 Hydrog.	24 Charbon.	16 Oxygène.
Acide sulfurique . .	98	2 Hydrog.	32 Soufre.	64 Oxygène.
Hypoazotide	46	14 Azote.		32 Oxygène.
Acide chlorhydrique.	36,5	1 Hydrog.		35,5 Chlore.
Acide iodhydrique. .	128	1 Hydrog.		127 Iode.
Acide sulfhydrique .	34	2 Hydrog.		32 Soufre.
Ammoniaque	17	3 Hydrog.		14 Azote.

On voit, à la lecture des chiffres contenus dans ce tableau, que la plus petite quantité d'oxygène qui entre dans la composition de ces corps est 16. Les autres chiffres représentant les quantités d'oxygène contenues dans une molécule, sont des multiples de ce nombre. Les plus petites quantités d'hydrogène, de soufre, d'azote, sont 1, 32, 14. Les poids atomiques de l'hydrogène, du soufre, de l'azote, de l'oxygène, seront donc 1, 32, 14, 16.

2° On sait que la chaleur spécifique d'un corps est la quantité de chaleur qu'il faut pour élever un kilogramme de ce corps de 1 degré. On prend pour unité des chaleurs spécifiques la quantité de chaleur qu'il faut pour élever un kilogramme d'eau de 0 à 1°. Les différents corps simples ont des chaleurs spécifiques très-différentes.

Dulong et Petit découvrirent en 1820 *que les chaleurs spécifiques des corps simples sont en raison inverse de leurs poids atomiques.* Cette loi est connue sous le nom de *loi des chaleurs spécifiques.*

Il résulte de cette loi que si l'on prenait des poids des différents corps simples proportionnels à leurs poids atomiques, il faudrait, pour élever leur température de 1 degré, sensiblement la même quantité de chaleur ; c'est dire que les atomes des corps simples ont sensiblement la même chaleur spécifique. Cette *chaleur atomique* s'obtient en faisant le produit du poids atomique d'un élément par sa chaleur

Digitized by Google

spécifique. Le tableau suivant nous montre qu'on obtient ainsi un chiffre sensiblement constant, 6,4 en moyenne.

NOMS des corps simples.	POIDS atomiques.	CHALEURS spécifiques.	PRODUITS des poids atomiques par les chaleurs spécifiques.
Argent	108	0,0570	6,16
Aluminium	27,4	0,2113	5,87
Antimoine	122	0,0523	6,38
Bismuth	210	0,0305	6,41
Brome	80	0,0843	6,74
Cuivre	63,4	0,0952	6,04
Fer	56	0,0138	6,37
Iode	127	0,0541	6,87
Lithium	7	0,9408	6,59
Mercure	200	0,0319	6,38
Or	197	0,0321	6,38
Zinc	65,2	0,0956	6,23

En désignant par P le poids atomique, par C la chaleur spécifique d'un corps, nous aurons donc :

$$P \times C = 6,4$$

d'où :

$$P = \frac{6,4}{C}.$$

On obtient donc le poids atomique d'un corps en divisant par sa chaleur spécifique la constante 6,4.

Nous voyons toutefois que les produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques s'écartent quelquefois notablement du chiffre 6,4. Il faudrait, pour qu'il en fût autrement, que les corps dont on détermine la chaleur spécifique fussent dans des états semblables. Ainsi, la chaleur spécifique des gaz ne peut servir à la détermination de leur poids atomique. Trois corps font complétement exception à la loi de Dulong et Petit : ce sont le bore, le silicium et le carbone. Mais ces éléments ont des points de fusion si élevés qu'on n'est pas arrivé à les fondre. Leurs chaleurs spécifiques ne sont donc pas prises dans des conditions comparables à celles des autres éléments. Si, au lieu de déterminer la chaleur spécifique du carbone entre 0 et 100°, on la détermine entre 0 et 1000°, comme l'ont fait F. Weber et Dewar, on obtient un chiffre qui se rapproche beaucoup du chiffre théorique.

Digitized by Google

Poids atomiques des éléments.

NOMS des éléments.	Symboles.	POIDS atomiques.	NOMS des éléments.	Symboles.	POIDS atomiques.
Aluminium	Al.	27,4	Mercure	Hg.	200
Antimoine	Sb.	122	Molybdène	Mo.	96
Argent	Ag.	108	Nickel	Ni.	59
Arsenic	As.	75	Niobium	Nb.	94
Azote	Az.	14	Or	Au.	197
Baryum	Ba.	137	Osmium	Os.	199,2
Bismuth	Bi.	210	Oxygène	O.	16
Bore	Bo.	11	Palladium	Pd.	106,6
Brome	Br.	80	Phosphore	Ph.	31
Cadmium	Cd.	112	Platine	Pt.	197,5
Calcium	Ca.	40	Plomb	Pb.	207
Carbone	C.	12	Potassium	K.	39,1
Cérium	Ce.	92	Rhodium	Rh.	104,4
Césium	Cs.	133	Rubidium	Rb.	85,4
Chlore	Cl.	35,5	Ruthénium	Ru.	104,4
Chrome	Cr.	52	Sélénium	Se.	79,5
Cobalt	Co.	59	Silicium	Si.	28
Cuivre	Cu.	63,4	Sodium	Na.	23
Didymium	D.	95	Soufre	S.	32
Erbium	E.	112,6	Strontium	Sr.	87,5
Etain	Sn.	118	Tantale	Ta.	182
Fer	Fe.	56	Tellure	Te.	128
Fluor	Fl.	19	Thallium	Tl.	204
Glucinium	Gl.	9,4	Thorium	Th.	231
Hydrogène	H.	1	Titane	Ti.	50
Iode	I.	127	Tungstène	W.	184
Indium	In.	75,6 ?	Uranium	Ur.	120
Iridium	Ir.	198	Vanadium	V.	51,3
Lanthane	La.	93 ?	Yttrium	Y	61,4
Lithium	Li.	7	Zinc	Zn.	65,2
Magnésium	Mg.	24	Zirconium	Zr.	89,6
Manganèse	Mn.	55			

§ 5. — NOTATION. RADICAUX. ATOMICITÉ.

a. Métalloïdes et métaux. — Dans le tableau ci-joint se trouvent les noms et les poids atomiques des corps simples actuellement connus. On a divisé ces corps simples en *métalloïdes* et en *métaux*. Ceux-ci sont opaques et jouissent d'un éclat particulier, dit *métallique*. Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Leur densité est en général très-forte. Les métalloïdes, au contraire, n'ont pas l'éclat métallique, conduisent mal le calorique et l'électricité et ont une densité relativement faible. Enfin, dans les composés que les métaux forment en s'unissant aux métalloïdes,

Digitized by Google

les premiers de ces corps sont toujours électro-positifs, les seconds électro-négatifs. Toutefois, la limite de séparation de ces deux classes de corps est difficile à tracer.

b. Notation. — Les corps simples, en s'unissant les uns aux autres, donnent naissance à une multitude de composés.

Pour abréger l'écriture de tous ces corps et, en même temps, exprimer leur composition, on a adopté une notation écrite.

Les corps simples sont désignés par un symbole qui représente l'atome du corps. Ces symboles sont des lettres, habituellement la première du nom de l'élément. On y joint souvent une lettre qui se trouve dans le corps du mot lorsqu'il y a plusieurs éléments dont le nom commence par la même lettre. Quelques-uns de ces symboles sont tirés d'un mot latin ; ce sont ceux de l'étain (stannum) Sn, de l'antimoine (stibium) Sb, du mercure (hydrargyrum) Hg, du sodium (natrium) Na, du potassium (kalium) K. Le symbole du tungstène W provient du mot allemand *Wolfram*.

Les corps composés résultant de l'union des atomes des corps simples, on représente leur molécule en écrivant les uns à côté des autres les atomes constituants et en mettant au-dessus de chacun d'eux un chiffre qui en indique le nombre. Ainsi l'acide chlorhydrique, l'eau et l'ammoniaque s'écrivent respectivement HCl, H^2O, AzH^3 (§ 14, *c*; p. 12).

Enfin pour rendre compte rapidement des réactions, on a recours à des *équations*. Dans le premier membre se trouvent les molécules des corps qui réagissent l'un sur l'autre ; dans le second, les produits de la réaction. Ce second membre devra contenir tous les atomes qui se trouvent dans le premier. Nous pouvons, par exemple, représenter la production de l'eau par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène (§ 8, p. 32) au moyen de la formule :

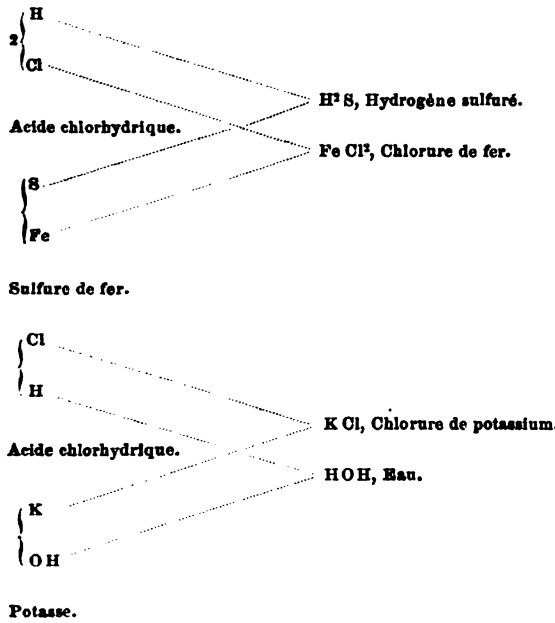
$$\underbrace{2\,H^2}_{\text{2 molécules d'hydrogène.}} + \underbrace{O^2}_{\text{1 molécule d'oxygène.}} = \underbrace{2\,H^2O}_{\text{2 molécules d'eau.}}$$

dans laquelle nous avons soin de faire intervenir des molécules d'hydrogène et d'oxygène et non plus des atomes, maintenant que nous savons que les atomes de ces gaz n'existent pas à l'état de liberté.

c. Radicaux. Atomicité. — Nous avons déjà vu ce que l'on

Digitized by Google

entendait par phénomène de double décomposition. On donne le nom de *radical* à tout atome ou groupement d'atomes qui peut passer, par double décomposition, d'une molécule dans une autre. Les radicaux sont donc *simples* ou *composés*. Ex. :



Le groupement d'atomes O H est un radical composé. On lui a donné le nom *d'oxhydryle*.

A l'inspection des formules ci-dessus, on voit que certains radicaux, le chlore, l'oxhydryle, par exemple, ne s'unissent qu'à un atome d'hydrogène ; d'autres, le soufre, exigent pour se saturer deux atomes de cet élément. Ce fait est encore mis en évidence par les formules qui rendent compte de la production de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'ammoniaque, production dont il a déjà été question au § 4.

Digitized by Google

Nous allons les reproduire ici, toujours en faisant intervenir des molécules des corps composants.

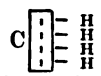
$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Hydrogène.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{2HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

$$\underbrace{2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Hydrogène.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.O}_{\text{Eau.}}$$

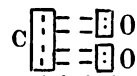
$$\underbrace{3\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Hydrogène.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right.}_{\text{Azote.}} = \underbrace{2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.Az}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Ainsi, tandis que le chlore ne s'unit qu'à un atome d'hydrogène, l'oxygène, le soufre, s'unissent à deux atomes et l'azote à trois atomes de cet élément.

On exprime ce fait en disant que le chlore est un élément ou un radical *monoatomique,* que l'oxygène, le soufre sont *diatomiques,* enfin que l'azote est *triatomique*. Nous verrons plus tard que le carbone est *tétratomique,* et qu'en se combinant à l'hydrogène il forme un composé ayant pour formule CH^4. Mais ces quatre atomes d'hydrogène pourront être remplacés par deux atomes d'oxygène diatomique. Représentons, par exemple, l'atome du carbone par le symbole qui nous en montre les centres d'attraction, nous pourrons formuler les combinaisons du carbone avec l'hydrogène et avec l'oxygène de la manière suivante :



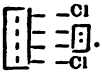
Protocarbure d'hydrogène.



Anhydride carbonique.

On voit que dans les deux cas toutes les *atomicités* de l'atome de carbone sont satisfaites. Les molécules CH^4 et CO^2 sont dites *saturées*. Tous les composés du carbone ne

Digitized by Google

sont pas nécessairement saturés. Ainsi cet élément pourra ne se combiner qu'à un atome d'oxygène. Nous aurons alors un composé *non saturé,* l'oxyde de carbone . Aussi pourrons-nous satisfaire les deux atomicités libres par deux atomes de chlore, par exemple ; nous aurons alors le corps  . C'est l'oxychlorure de carbone.

Dans l'oxyde de carbone, l'atome de carbone est donc toujours tétratomique ; mais toutes les affinités de cet atome ne sont pas satisfaites. On dit, dans ce cas, que le carbone est *bivalent.*

L'atomicité est donc une valeur invariable. La *quantivalence* d'un radical, suivant l'expression d'Hoffmann, varie au contraire dans les composés. On exprime cette quantivalence d'un radical, en le surmontant d'un, de deux, de trois, etc., apostrophes, suivant qu'il est mono, bi ou trivalent. Ainsi nous écrirons $(OH)'$ $(CO)''$, etc.

Lorsque la quantivalence d'un radical est supérieure à trois, on remplace, pour plus de facilité dans la lecture, les apostrophes par des chiffres romains.

Ces notions permettent de comprendre les radicaux composés, qui ne sont autre chose que des groupes d'atomes dont toutes les atomicités ne sont pas satisfaites, et qui, par conséquent, ont, comme les atomes libres, une tendance à se combiner à d'autres radicaux simples ou composés [1].

§ 6. — BASES. ACIDES. SELS.

a. Bases. — Lorsqu'on fait agir le potassium sur l'eau, ce métal se substitue en partie à l'hydrogène et il se forme de l'hydrate de potassium, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène (§ 1, p. 2).

$$\underbrace{2HOH}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.}_{\text{Potassium.}} = \underbrace{2KOH}_{\text{Hydrate de potassium.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Hydrogène.}}$$

[1] Toutes ces considérations sont basées sur l'étude des propriétés des corps, propriétés qui nous sont encore inconnues. Nous nous contenterons donc ici des notions qui sont indispensables pour aborder l'étude de chaque corps en particulier, nous réservant de les compléter plus loin.

Digitized by Google

Les bases sont des hydrates métalliques répondant à la formule générale $M^n (OH)^n$. Ex. :

$$K'OH\,;\ Ba''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Les bases sont susceptibles d'échanger, par voie de double décomposition, leur métal contre l'hydrogène basique des acides, comme nous allons le voir. Elles ont la propriété de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide.

b. Acides. — *On donne le nom d'acides à des composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène est uni à un radical électro-négatif simple ou composé.* Cet hydrogène, auquel on donne le nom d'*hydrogène basique,* peut être remplacé par des métaux par voie de double décomposition à l'aide des hydrates métalliques. Ex. :

$$\underbrace{HCl}_{\substack{\text{Acide}\\\text{chlorhydrique.}}} + \underbrace{KOH}_{\substack{\text{Hydrate}\\\text{de potassium.}}} = \underbrace{KCl}_{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de potassium.}}} + \underbrace{HOH}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{AzO^3H}_{\substack{\text{Acide}\\\text{azotique.}}} + \underbrace{KOH}_{\substack{\text{Hydrate}\\\text{de potassium.}}} = \underbrace{AzO^3K}_{\substack{\text{Azotate}\\\text{de potassium.}}} + \underbrace{HOH}_{\text{Eau.}}$$

Les formules HCl et AzO^3H représentent les molécules d'acides dans lesquels l'hydrogène est uni : dans le premier cas, à un radical simple ; dans le second, à un radical composé.

En agissant sur l'hydrate de potassium, ces deux acides ont échangé leur hydrogène *basique* contre le potassium. Il en est résulté dans les deux cas la formation d'une molécule d'eau, en même temps que celle de deux composés nouveaux, KCl et AzO^3K, auxquels on a donné le nom de sels.

c. Sels. — *Les sels sont donc des acides dans lesquels l'hydrogène basique a été remplacé par un métal.* Ils proviennent de la double décomposition qui s'exerce entre les acides et les bases.

d. Action de l'électricité sur les sels. — *Lorsqu'on fait agir sur un sel un courant électrique suffisamment puissant, le métal du sel se porte au pôle négatif et le radical électro-négatif se rend au pôle positif.*

Digitized by Google

Soumet-on, par exemple, le sulfate de cuivre SO^4Cu à l'action d'un courant, le cuivre se déposera au pôle négatif et le radical SO^4 se rendra au pôle positif. Mais ce radical ne s'y trouvera pas à l'état de liberté ; il se scindera d'après l'équation :

$$2SO^4 = 2SO^2 + O^2$$

et le reste SO^3 fixera les éléments de l'eau en donnant naissance à de l'acide sulfurique :

$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2$$

En résumé, le cuivre se déposera au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif on constatera la présence d'acide sulfurique et le dégagement d'oxygène.

Si, au lieu de faire agir le courant sur du sulfate de cuivre, on l'avait fait agir sur du sulfate de potassium, ce métal, en présence de l'eau, aurait donné naissance à de la potasse, en même temps qu'il se serait dégagé de l'hydrogène au pôle négatif (ib., a).

e. Lois de Berthollet. — Toutes les fois que l'on mélange deux sels en solution, il se fait un partage entre les métaux et les radicaux électro-négatifs. Les radicaux négatifs forts s'unissent aux radicaux positifs forts, en proportion plus grande que les radicaux négatifs faibles ne s'unissent aux radicaux positifs forts. De cette double décomposition résulte la formation de quatre sels, entre lesquels s'établit un certain équilibre.

Mélangeons, je suppose, deux solutions contenant respectivement 100 molécules d'acétate de baryum et 100 molécules d'azotate de plomb, on trouvera dans ce mélange de l'acétate de baryum, de l'acétate de plomb, de l'azotate de baryum et de l'azotate de plomb dans les proportions suivantes :

AVANT LE MÉLANGE.		APRÈS LE MÉLANGE.	
Azotate de plomb. . . .	100 mol.	Azotate de plomb	23 mol.
Acétate de baryum . . .	100 —	Azotate de baryum. . . .	77 —
		Acétate de plomb	77 —
		Acétate de baryum . . .	23 —

c'est-à-dire que la double décomposition se sera effectuée entre 77 molécules des deux sels mis en présence (Malaguti). Ces faits sont mis hors de doute par les expériences de Malaguti, de Margueritte, etc. Traitons, par exemple, du perchlorure de fer par du sulfocyanure de potassium, nous

Digitized by Google

verrons la liqueur devenir rouge intense par suite de la formation d'un sel rouge très-colorant, le sulfocyanure de fer. Il y a donc eu double décomposition entre les sels mis en présence.

Les mêmes phénomènes de double décomposition s'observent si, au lieu d'un sel, on fait agir un acide ou une base sur un sel. Traite-t-on de l'azotate de potassium par de l'acide sulfurique, le mélange renfermera quatre corps, savoir : deux acides, de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, et deux sels, de l'azotate et du sulfate de potassium.

Ceci nous explique l'action des acides et des bases sur la teinture de tournesol. Le tournesol contient un sel organique bleu, le litmate de calcium. Les autres litmates métalliques sont également bleus. Mais l'acide litmique est rouge et le radical négatif de cet acide est si faible que lorsqu'on traite le litmate de calcium bleu par un acide même très-peu énergique, il s'établit une double décomposition d'où résulte la formation d'acide litmique rouge, le calcium, radical positif fort, s'unissant au radical négatif fort de l'acide. Si l'on traite par une base la teinture de tournesol rougie par un acide, c'est-à-dire l'acide litmique, il se reformera un litmate métallique bleu.

Examinons maintenant le cas où l'un des quatre corps formés par double décomposition est insoluble. Le composé insoluble se précipitera et dès lors l'équilibre sera rompu. Il se formera une nouvelle quantité du corps insoluble et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le composé insoluble qui pouvait se former par voie de double décomposition, se soit précipité. De même si l'un des quatre corps est volatil, la double décomposition qui lui a donné naissance continuera jusqu'à ce que tout le composé volatil ait été éliminé.

Toutes ces considérations rendent compte des lois de Berthollet qu'il nous reste à formuler, lois sur lesquelles repose la préparation d'un très-grand nombre de substances. On peut les résumer ainsi :

1° *Toutes les fois que l'on fait agir, par l'intermédiaire d'un dissolvant, un acide, une base ou un sel sur un sel, et que, par double décomposition, il peut se produire un composé insoluble ou moins soluble que ceux qu'on a mélangés, ce corps se forme.* Ex. :

$$\underbrace{Ba(AzO^3)^2}_{\text{Azotate de baryum.}} + \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{2AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} + \underbrace{SO^4Ba}_{\text{Sulfate de baryum.}}$$

Digitized by Google

Le sulfate de baryum étant insoluble, la double décomposition sera complète.

2° *Toutes les fois que l'on fait agir sur un sel, soit solide, soit en dissolution, un acide, une base ou un autre sel, et qu'il peut se former, par double décomposition, un composé volatil à la température où se fait l'action, ce composé se forme.*

$$\underbrace{2NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{SO^4Na^2}_{\text{Sulfate de sodium.}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Acide chlorhydrique. (Volatil.)}}$$

§ 7. — NOMENCLATURE.

a. — Nous avons déjà eu l'occasion de parler d'un certain nombre de corps composés, et l'on comprend, par tout ce qui précède, combien est grand le nombre des combinaisons possibles entre les divers éléments. On ne pouvait donner à ces corps composés des noms arbitraires, comme on l'a fait pour les corps simples.

La nomenclature est l'œuvre de quatre chimistes français de la fin du dernier siècle : Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy. Nous l'exposerons sommairement ici, nous réservant de la compléter dans le corps de l'ouvrage.

b. Composés binaires. — C'est l'oxygène qui, par sa combinaison avec les autres éléments, donne le plus grand nombre de composés.

1° En se combinant aux métalloïdes, l'oxygène donne en général naissance à un corps capable de se transformer en un acide en fixant les éléments de l'eau. Ces corps portent le nom d'*anhydrides*. On en désigne l'espèce en ajoutant au mot anhydride le nom du métalloïde qui est combiné à l'oxygène et remplaçant sa dernière syllabe par la terminaison *eux* ou *ique*.

Ainsi le chlore, en s'unissant à l'oxygène, donne, entre autres, les composés Cl^2O^3 et Cl^2O^5. On appela le premier *anhydride chloreux*, le second *anhydride chlorique*. On voit que l'on réserve la désinence *eux* aux composés les moins oxygénés, et la désinence *ique* aux composés les plus oxygénés.

Lorsque les anhydrides que l'oxygène peut former par

Digitized by Google

sa combinaison avec le même métalloïde dépassent le nombre de deux, on les distingue en se servant des préfixes *hypo* et *per*. C'est précisément ce qui arrive pour les combinaisons oxygénées du chlore. On a découvert un anhydride moins oxygéné que l'anhydride chloreux ; on lui a donné le nom d'anhydride *hypo*chloreux. On n'a pas pu isoler d'anhydride plus oxygéné que l'anhydride chlorique ; mais on connaît un acide qui correspond à l'anhydride *per*chlorique.

2° Lorsque les composés binaires de l'oxygène ne sont pas capables de se transformer en un acide en fixant les éléments de l'eau, on les nomme *oxydes*. Ainsi le composé CO est l'*oxyde* de carbone ; le composé K^2O est l'*oxyde* de potassium.

Ici encore l'oxygène peut former plusieurs combinaisons avec le même élément. Les terminaisons *eux* et *ique* ou les préfixes *proto, bi, tri, per*, etc., servent à distinguer ces combinaisons entre elles.

3° Les métalloïdes, autres que l'oxygène, forment en se combinant entre eux ou avec les métaux des composés que l'on désigne en terminant par la désinence *ure* le nom du corps électro-négatif de la combinaison que l'on fait suivre du nom du corps électro-positif.

Les terminaisons *eux, ique* et les préfixes *proto, bi,* etc., servent toujours à distinguer les différents composés dans lesquels entrent les mêmes éléments. Ex. :

$SbCl^3$	Trichlorure d'antimoine.
FeS	Protosulfure de fer.
$FeCl^2$	Chlorure ferreux.
Fe^2Cl^6	Chlorure ferrique.

4° Le chlore, le brome, le soufre, etc., donnent des acides en se combinant avec l'hydrogène. Ces composés portent le nom d'acides chlor*hydrique*, brom*hydrique*, sulf*hydrique*, etc., c'est-à-dire que, pour les nommer, on termine le nom de l'élément électro-négatif par la désinence *hydrique*.

5° On désigne sous le nom d'*alliages* les combinaisons des métaux entre eux. On réserve le nom d'*amalgames* aux alliages dans lesquels entre du mercure.

c. Composés ternaires. — 1° Les combinaisons de l'oxygène avec les métalloïdes, désignées sous le d'*anhydrides*, se transforment, avons-nous dit, en *acides* en agissant sur

Digitized by Google

l'eau. Les règles de la nomenclature des acides sont les mêmes que celles de la nomenclature des anhydrides. Ex. :

$$\underbrace{SO^2}_{\text{Anhydride sulfureux.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{SO^3H^2}_{\text{Acide sulfureux.}}$$

$$\underbrace{SO^3}_{\text{Anhydride sulfurique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}}$$

2° Chaque acide donne naissance à un grand nombre de sels. Pour désigner un sel on change la terminaison *ique* de l'acide en *ate* et la terminaison *eux* en *ite*, et on ajoute au nom ainsi modifié de l'acide celui du métal qui remplace l'hydrogène de l'acide. Ex. :

$\underbrace{AzO^3H}_{\text{Acide azot}\textit{ique}.}$	$\underbrace{AzO^3K}_{\text{Azot}\textit{ate} \text{ de potassium.}}$
$\underbrace{ClOH}_{\text{Acide hypochlor}\textit{eux}.}$	$\underbrace{ClOK}_{\text{Hypochlor}\textit{ite} \text{ de potassium.}}$
$\underbrace{ClO^4H}_{\text{Acide perchlor}\textit{ique}.}$	$\underbrace{ClO^4Na}_{\text{Perchlor}\textit{ate} \text{ de sodium}}$

Remarque. — Les sels des acides chlorhydrique HCl, bromhydrique HBr, sulfhydrique H^2S, etc., ne sont autre chose que des combinaisons des métalloïdes Cl, Br, S, etc., avec ces métaux. Nous avons déjà vu (3°) que l'on désigne ces composés en terminant par la désinence *ure* le nom du corps électro-négatif de la combinaison que l'on fait suivre du nom du métal. Ex. :

$\underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$	$\underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}}$
$\underbrace{HBr}_{\text{Acide bromhydrique.}}$	$\underbrace{NaBr}_{\text{Bromure de sodium.}}$

Digitized by Google

Autrement dit, pour nommer un sel d'un acide en *hydrique,* on change cette terminaison en *ure* et l'on achève par le nom du métal.

§ 8. — CLASSIFICATION.

Nous avons vu que l'on a rangé les corps simples en métalloïdes et en métaux. Ces deux grandes classes de corps, que nous allons étudier successivement, ont été elles-mêmes subdivisées en familles.

Nous ne nous occuperons, pour le moment, que de la classification des métalloïdes. Dumas a divisé ces corps en quatre familles naturelles :

Première famille. Elle comprend les métalloïdes monoatomiques, savoir : l'*hydrogène* (1), le *chlore,* le *brome,* l'*iode* et le *fluor.*

Deuxième famille. Cette famille renferme les métalloïdes diatomiques. Ce sont : l'*oxygène,* le *soufre,* le *sélénium* et le *tellure.*

Troisième famille. Elle comprend des métalloïdes penta tomiques, mais qui fonctionnent le plus souvent comme trivalents. Ces métalloïdes sont : l'*azote,* le *phosphore,* l'*arsenic,* et l'*antimoine.*

Quatrième famille. Dumas range dans cette famille le *bore,* le *silicium* et le *carbone.* Ces deux derniers métalloïdes sont tétratomiques ; le bore, au contraire, est triatomique.

Nous allons voir, par l'étude de ces métalloïdes, quelles relations étroites lient les divers éléments de ces familles.

---

(1) Comme nous le verrons, l'hydrogène se comporte, dans un grand nombre de circonstances, comme un métal. Mais, vu l'importance de ce corps, nous l'étudierons en tête de tous les autres.

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES CORPS SIMPLES ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS.

MÉTALLOÏDES

1re FAMILLE. — MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES

§ 8. — HYDROGÈNE.

Découvert par Cavendish en 1766. — ***Étymologie :*** **de** ὕδωρ, **eau, et** γεννάω, **j'engendre.** — ***Poids atomique :*** **1.** — ***Poids moléculaire :*** **2.**

a. État naturel; emploi en médecine et en pharmacie. — A l'état de combinaison, l'hydrogène se trouve dans l'eau et dans toutes les substances organiques. On le rencontre à l'état de liberté dans les gaz de l'estomac et surtout dans les gaz intestinaux.

On n'emploie pas l'hydrogène en médecine; mais il sert en pharmacie à la préparation du fer réduit.

b. Modes de production. — L'hydrogène se produit dans une foule de réactions chimiques. Parmi les modes de productions les plus importants de ce gaz, il faut citer :

1° *La décomposition de l'eau par des agents avides d'oxygène; les métaux, par exemple.* Parmi les métaux, les uns, tels que le potassium, le sodium, décomposent l'eau à la température ordinaire.

$$\underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{K^2}_{\text{Potassium.}} = \underbrace{2KOH}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

Dans ce cas la réaction est très-vive et ne peut servir à la production continue de l'hydrogène. On peut la modérer

Digitized by Google

en unissant le potassium au mercure. On se sert souvent de l'action de l'eau sur l'amalgame de potassium pour faire agir l'hydrogène naissant sur des substances diverses.

D'autres métaux ne décomposent l'eau qu'avec le concours de la chaleur. Si l'on fait, par exemple, passer un courant de vapeur d'eau sur du fer porté au rouge dans un tube de porcelaine, il se dégage de l'hydrogène, en même temps qu'il se forme de l'oxyde magnétique de fer.

$$\underbrace{3Fe}_{\text{Fer.}} + \underbrace{4H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{Fe^3O^4}_{\text{Oxyde magnétique.}} + \underbrace{4H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

2° *Le déplacement de l'hydrogène de certains acides, tels que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, par des métaux, le zinc, par exemple :*

$$\underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{Zn}_{\text{Zinc.}} = \underbrace{SO^4Zn}_{\text{Sulfate de zinc.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

Ce mode de production est employé dans les laboratoires pour la préparation de l'hydrogène.

On se sert aussi de l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'amalgame de potassium pour produire de l'hydrogène naissant, lorsqu'on veut faire agir ce gaz sur un corps décomposable par l'eau et que, par conséquent, on ne peut utiliser l'action de ce liquide sur l'amalgame de potassium.

3° *La décomposition de l'eau par la pile;* il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif (V. Eau).

4° *Enfin, certaines fermentations, par exemple la fermentation butyrique, donnent lieu à un dégagement d'hydrogène.* Ce mode de production nous permettra de nous rendre compte de la présence de l'hydrogène dans les gaz du tube digestif.

c. Préparation. — *On prépare l'hydrogène, en traitant le zinc par de l'acide sulfurique étendu.*

Pour cela on introduit des lames de zinc dans un flacon, F, à deux tubulures, fermées par des bouchons percés, dont l'un donne passage à un tube de dégagement et l'autre à un tube à entonnoir, T, qui descend jusqu'au fond du flacon.

Digitized by Google

C'est par ce tube à entonnoir que l'on verse l'acide sulfurique (*fig.* 1).

Il est indispensable d'observer certaines précautions pour obtenir de l'hydrogène exempt d'hydrogène sulfuré. En

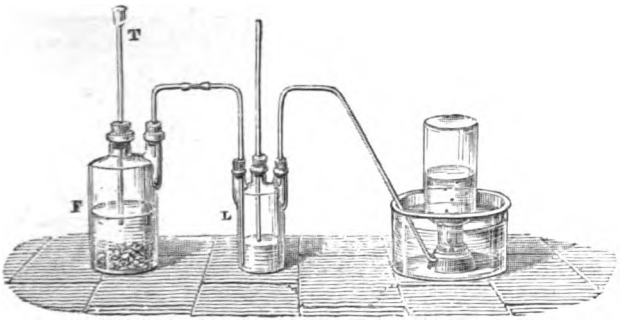


Fig. 1. — Préparation de l'hydrogène.

effet, si l'on traite du zinc par de l'acide sulfurique concentré ou même moyennement étendu, mais un peu chaud, une partie de l'acide sulfurique est réduit à l'état d'hydrogène sulfuré [1].

$$\underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{4H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{4H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{SH^2}_{\text{Hydrogène sulfuré.}}$$

Pour empêcher cette formation d'hydrogène sulfuré, il faut donc traiter le zinc par de l'acide *sulfurique étendu* (au $^1/_6$ ou au $^1/_{10}$) *et n'ajouter l'acide que par petites portions* pour éviter l'élévation de température qui pourrait résulter de l'action trop énergique de l'acide sur le zinc. On pourra même avantageusement placer le flacon F dans un vase renfermant de l'eau froide.

d. Impuretés et purification. — Même en observant les précautions que nous venons d'indiquer, l'hydrogène ob-

Fig. 1. — L, flacon laveur.

[1] Kolbe a constaté que du zinc et de l'acide sulfurique pur produisaient de l'hydrogène sulfuré dès que la température atteignait 30°.

Digitized by Google

tenu par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc est impur. En effet, le zinc renferme des impuretés, notamment du soufre, du phosphore, de l'arsenic. Les métalloïdes, se combinant à une partie de l'hydrogène, donnent naissance à de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène arsénié, gaz qui souillent l'hydrogène. Si le zinc était pur, il n'attaquerait que très-difficilement l'acide sulfurique.

Pour purifier l'hydrogène de ces composés, ce qui est important, par exemple dans la préparation du fer réduit par l'hydrogène, on fait passer le gaz dans une série de tubes en U renfermant des substances capables de fixer les impuretés.

On retient : *l'hydrogène sulfuré par de l'acétate de plomb* (V. Hyd. sulf.) ; *l'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré par du sulfate d'argent ou du sublimé corrosif* (V. Hyd. ars.) ; *les traces d'acide entraîné mécaniquement par de la potasse caustique* (1). Enfin, on dessèche le gaz en le faisant passer sur du chlorure de calcium et sur de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

e. **Propriétés.** 1° Physiques. — L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, insipide. C'est le plus léger de tous les corps ; sa densité est 0,0692. Il est permanent (c'est-à-dire qu'il n'a pu être ni liquéfié, ni solidifié) et très-peu soluble dans l'eau (2). Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

2° Chimiques. — L'hydrogène brûle à l'air avec une flamme très-pâle, à peine visible, en donnant naissance à de l'eau.

$$\underbrace{2H^2}_{\text{Hydrogène.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Un mélange d'oxygène et d'hydrogène détone quand on y met le feu. L'inflammation de ce mélange se produit

(1) L'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acétate de plomb donne naissance à de l'acide acétique qui peut aussi être entraîné mécaniquement. Cet acide acétique sera retenu par la potasse comme l'acide sulfurique provenant du flacon où se produit l'hydrogène. Aussi convient-il de ne placer le tube en U renfermant la potasse caustique qu'immédiatement avant les tubes dessiccateurs.

(2) Les gaz permanents sont tous peu solubles dans l'eau. Il n'y a que 6 gaz qui jusqu'à présent n'ont pu être liquéfiés, savoir : 3 gaz simples : l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, et 3 gaz composés : l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote et le protocarbure d'hydrogène.

Digitized by Google

également sous l'influence de l'étincelle électrique et de la mousse de platine. Dans la combustion de l'hydrogène, il se fait un grand dégagement de chaleur ; aussi se sert-on du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène pour obtenir des températures très-élevées.

A l'état de liberté, les affinités de l'hydrogène sont peu énergiques. Il se combine pourtant au chlore sous l'influence des rayons solaires et enlève l'oxygène à un grand nombre de corps, notamment à certains oxydes, sous l'influence de la chaleur.

A l'état naissant, l'hydrogène est au contraire très-actif et réduit une foule de corps riches en oxygène. Nous verrons, surtout en chimie organique, de nombreux exemples de réductions produites par l'hydrogène naissant.

La conductibilité de l'hydrogène pour la chaleur et l'électricité, ainsi que l'ensemble de ses propriétés chimiques, tendent à rapprocher ce gaz des métaux.

On connaît plusieurs alliages d'hydrogène. Nous verrons plus loin que l'hydrogène forme avec le cuivre une combinaison nettement définie. Un grand nombre de métaux absorbent l'hydrogène lorsqu'on les chauffe dans ce gaz. Le palladium possède cette propriété au plus haut degré et peut absorber jusqu'à 900 fois son volume d'hydrogène. Graham, qui a étudié avec beaucoup de soin ces phénomènes, les a désignés sous le nom de *phénomènes d'occlusion*.

f. Caractères. — L'hydrogène se reconnaît aux caractères suivants :

1° *Il brûle avec une flamme très-pâle;*

2° *Il n'est absorbé par aucun réactif à froid.*

g. Physiologie. 1° Origine. — Nous avons vu que l'hydrogène se trouve dans les gaz de l'intestin. Il ne paraît exister dans l'estomac que dans les digestions difficiles. C'est à la fermentation butyrique (V. *Acide butyrique*) ou à des fermentations analogues qui ont lieu dans le tube digestif, qu'il faut attribuer la formation de cet hydrogène.

2° Élimination. — La majeure partie de l'hydrogène mélangé aux gaz intestinaux est éliminée avec ceux-ci par l'anus. Une faible portion passe probablement par diffusion dans le sang et y est brûlée.

h. Action sur l'économie. — L'hydrogène n'est pas délétère, mais asphyxie par privation d'oxygène. Regnault a fait vivre des animaux dans des atmosphères artificielles d'oxygène et d'hydrogène renfermant autant d'oxygène que

Digitized by Google

l'air que nous respirons. La respiration des animaux dans une atmosphère où l'hydrogène remplace l'azote est tout à fait normale. La consommation de l'oxygène paraît seulement plus grande. Regnault et Reiset attribuent cette consommation plus grande d'oxygène à ce que l'animal fait une plus grande perte de chaleur au contact de l'hydrogène, dont le pouvoir refroidissant est beaucoup plus considérable que celui de l'azote.

§ 10. — CHLORE.

Découvert par Scheele en 1774. — *Étymologie :* χλωρος, **jaune verdâtre.** — *Poids atomique :* 35,5. — *Poids moléculaire :* 71.

a. État naturel; emploi en médecine et en pharmacie. — Le chlore se trouve dans l'économie à l'état de combinaison avec les métaux. Le sang et tous les liquides de l'organisme renferment de notables proportions de chlorures. Les affinités du chlore sont trop puissantes pour que ce corps puisse exister dans la nature à l'état de liberté.

On emploie le chlore gazeux pour désinfecter les salles d'hôpitaux, les prisons, etc. On se sert aussi quelquefois de charpie qui a été exposée au contact de chlore gazeux (*charpie chlorée*) pour panser les plaies de mauvaise nature. L'emploi à l'intérieur de la dissolution d'eau de chlore est aujourd'hui complétement abandonné.

Le chlore sert en pharmacie à la préparation du perchlorure de fer. On l'emploie également pour préparer les chlorures décolorants.

b. Modes de production. — Parmi les modes de production les plus importants du chlore, il faut citer :

1° *L'action des acides, même les plus faibles, sur les hypochlorites* (§ 14, p. 58).

2° *L'action de certains bioxydes, tels que le bioxyde de plomb ou le bioxyde de manganèse, sur l'acide chlorhydrique* ou, ce qui revient au même, *sur un mélange d'un chlorure et d'acide sulfurique ;* l'acide sulfurique donnant naissance, sauf quelques exceptions (§ 12, p. 51), à de l'acide chlorhydrique par son action sur les chlorures.

$$1^\circ\ \underbrace{4HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{MnO^2}_{\text{Bioxyde de manganèse.}} = \underbrace{MnCl^2}_{\text{Chlorure de manganèse.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}}$$

Digitized by Google

$$2^\circ \quad \underbrace{2NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{2SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{MnO^2}_{\text{Bioxyde de manganèse.}} = \underbrace{SO^4Mn}_{\text{Sulfate de manganèse.}}$$

$$+ \underbrace{SO^4Na^2}_{\text{Sulfate de sodium.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}}$$

Ce mode de production devient le procédé de préparation du chlore.

c. Préparation. — *On prépare le chlore en chauffant l'acide chlorhydrique (solution aqueuse concentrée) avec du bioxyde de manganèse.*

Lorsqu'on veut recueillir le chlore à l'état de gaz, on le fait passer dans un flacon laveur contenant de l'eau, puis à travers un tube dessiccateur à chlorure de calcium, si on veut l'avoir sec, et on le reçoit dans des flacons pleins d'air. L'air se trouve peu à peu déplacé par le chlore qui est beaucoup plus lourd. Si l'on n'a pas besoin de chlore sec, on peut le recueillir sur de l'eau salée qui dissout beaucoup moins bien ce gaz que l'eau pure. On ne peut recueillir le chlore sur le mercure, parce qu'il attaque vivement ce métal (id., d., 2°).

Pour obtenir une dissolution de chlore dans l'eau, on fait passer ce gaz dans une suite de flacons remplis aux trois quarts d'eau distillée et disposés comme l'indique la figure 2. Le premier flacon laveur ne renferme que peu d'eau ; le chlore s'y dépouille de l'acide chlorhydrique qu'il entraîne mécaniquement. Cette série de flacons se nomme *appareil de Woulf*. On s'en sert toutes les fois qu'on veut dissoudre un gaz quelconque dans un liquide.

d. Propriétés. 1° Physiques. — Le chlore, à la température ordinaire, est un gaz d'une couleur jaune verdâtre, d'une odeur suffocante, *sui generis*. Il est très-lourd ; sa densité est 2,45. On a obtenu le chlore à l'état liquide [1] ; mais il n'a pu être solidifié. Il est soluble dans l'eau, qui en

---

[1] On obtient le chlore liquide de la manière suivante : le chlore forme avec l'eau une combinaison cristallisée $Cl^2 + 5\,H^2O$, qu'on obtient en refroidissant à 0° une solution concentrée de chlore. On introduit ces cristaux dans un tube en U qu'on ferme ensuite à la lampe. En chauffant la branche du tube qui renferme les cristaux, la combinaison se détruit, le chlore se dégage et, se comprimant lui-même, se condense dans l'autre branche du tube qu'il faut avoir soin de refroidir.

Digitized by Google

dissout un peu plus de trois fois son volume à la température de 8°. A la température ordinaire (15° à 18°), l'eau n'en dissout plus que deux fois et demie son volume environ.

2° Chimiques. — Les affinités du chlore sont très-puis-

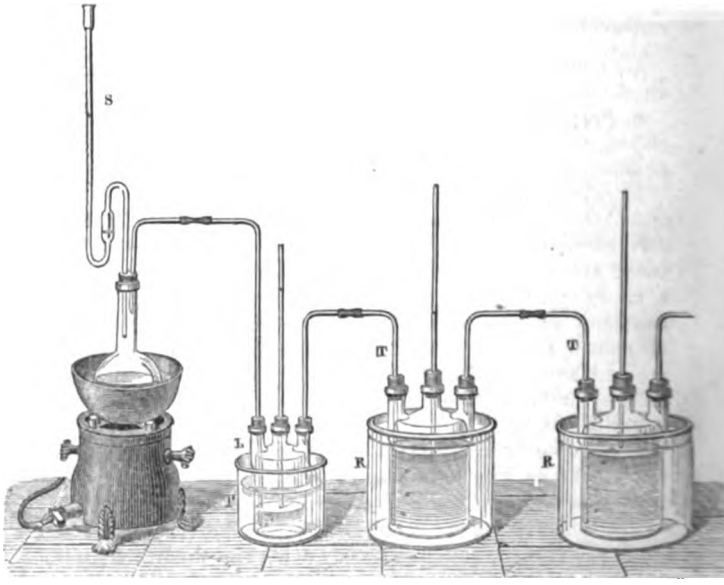


Fig. 2. — Appareil pour la préparation de l'eau de chlore.

santes. Il se combine déjà à froid à plusieurs métalloïdes. Si l'on introduit du phosphore dans du chlore sec, il s'y enflamme à la température ordinaire. De l'arsenic, de l'antimoine en poudre s'enflamment également quand on les projette dans du chlore.

Fig. 2. — Les tubes de verre placés dans les tubulures du milieu des trois flacons sont des *tubes de sûreté*. Si la pression venait à diminuer dans un des flacons, le liquide du flacon suivant tendrait à s'élever dans le tube qui amène le gaz et à passer dans le vase où la pression diminue. Mais, grâce au tube de sûreté, cela ne peut arriver. En effet, si la pression diminue dans le vase, l'air extérieur, dont la pression sur le liquide contenu dans le tube de sûreté reste la même, déplace ce liquide et pénètre dans le flacon. — S est également un tube de sûreté.

Digitized by Google

La plupart des métaux se combinent directement à ce métalloïde.

Mais c'est surtout pour l'hydrogène que le chlore a une grande affinité. Un mélange d'hydrogène et de chlore détone sous l'influence des rayons lumineux. Le chlore enlève l'hydrogène à l'ammoniaque en mettant l'azote en liberté :

$$\underbrace{2\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{3\,Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{6\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}}$$

Ces trois molécules d'acide chlorhydrique se combinent à l'ammoniaque en excès pour former du chlorure ammonique. La formule complète est donc :

$$\underbrace{8\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{3\,Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{6\,AzH^4Cl}_{\text{Chlorure ammonique.}} + \underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}}$$

Le chlore décompose également l'hydrogène sulfuré en lui enlevant son hydrogène et en mettant le soufre en liberté :

$$\underbrace{2\,H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} + \underbrace{2\,Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{4\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{S^2}_{\text{Soufre.}}$$

L'affinité du chlore pour l'hydrogène est telle, qu'il enlève l'hydrogène même à l'oxygène. Ainsi, si l'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, du chlore et de la vapeur d'eau, l'eau est décomposée, l'oxygène est mis en liberté et il se forme de l'acide chlorhydrique.

L'eau de chlore est décomposée, même à froid, sous l'influence de la lumière. Aussi faut-il conserver la solution de chlore à l'abri des rayons lumineux. On se sert pour cela de flacons entourés de papier noir et bouchés à l'émeri, car les bouchons en liége et en caoutchouc seraient attaqués.

La décomposition de l'eau par le chlore est surtout rapide en présence d'un corps capable de fixer l'oxygène. Le chlore en présence de l'eau joue donc le rôle d'oxydant ; c'est un *oxydant indirect*. Ex. :

$$\underbrace{2\,Cl^2}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{As^2O^3}_{\text{Acide arsénieux.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{4\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{As^2O^5}_{\text{Acide arsénique.}}$$

Digitized by Google

C'est sur cette réaction qu'est basée la chlorométrie. (V. § 14, p. 59.)

En présence des hydrates alcalins, le chlore donne, à froid, un mélange de chlorure et d'hypochlorite :

$$\underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{2KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{ClK}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{ClOK}_{\text{Hypochlorite de potassium.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

A chaud, il donne naissance à un chlorure et à un chlorate.

$$\underbrace{3\,Cl^2}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{6KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{5\,KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{ClO^3K}_{\text{Chlorate de potassium.}} + \underbrace{3H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Enfin le chlore, toujours en vertu de son affinité pour l'hydrogène, modifie profondément un grand nombre de matières organiques. Il détruit les matières colorantes, telles que l'indigo, le tournesol, la matière colorante du vin, etc. Il détruit également les miasmes, les matières septiques ; il est donc non-seulement *désinfectant,* mais encore *décolorant* et *antiseptique.*

e. Caractères. — Les caractères du chlore sont les suivants :

1° *C'est un gaz d'une couleur jaune verdâtre, d'une odeur suffocante caractéristique ;*

2° *Il décolore le papier de tournesol ;*

3° *Il bleuit le papier ioduré.* — Le papier ioduré est un papier amidonné imprégné d'iodure de potassium.

Le chlore, en agissant sur l'iodure du potassium, met l'iode en liberté, et ce dernier colore l'amidon en bleu. Un excès de chlore fait disparaître la couleur bleue. (V. § 17.)

f. Toxicologie. 1° Action sur l'économie. — Le chlore gazeux, quand on le respire, irrite violemment l'appareil pulmonaire, produit de la toux, des crachements de sang et, si les quantités inspirées sont un peu fortes, cause promptement la mort. Il produit souvent des accidents graves dans les laboratoires de chimie, dans les fabriques de chlorures décolorants, etc. On ne connaît pas d'exemple d'empoisonnement par l'eau de chlore.

2° Élimination. — Le chlore qui a pénétré dans l'organisme, soit par les voies pulmonaires, soit par l'appareil

Digitized by Google

digestif, par exemple à l'état de dissolution dans l'eau, est éliminé à l'état de chlorure de sodium. Cette transformation peut se faire de trois façons :

1° Ou bien, le chlore se transforme en acide chlorhydrique en enlevant de l'hydrogène aux matières organiques;

2° Ou bien, il joue en présence de l'eau le rôle d'oxydant, s'empare de l'hydrogène de l'eau dont l'oxygène se porte sur les matières organiques. Dans ces deux cas, l'acide chlorhydrique formé est neutralisé par les liquides alcalins de l'économie ;

3° Enfin le chlore peut, en présence de ces liquides alcalins, donner naissance à un mélange de chlorures et d'hypochlorites. (V. § 10, p. 38.) Or, comme nous le verrons, les hypochlorites sont des corps oxydants. Introduits dans l'organisme, ils sont transformés en chlorures.

Wallace, dans ses expériences sur l'action du chlore sur l'économie, a constaté que lorsque l'on faisait absorber du chlore à des animaux, les urines jouissaient de propriétés décolorantes. A l'autopsie de Roe, chimiste mort à la suite d'inspirations de chlore, on perçut à l'ouverture du crâne l'odeur caractéristique du chlore. Ces faits prouvent que ce corps passe, au moins partiellement, à l'état d'hypochlorite alcalin. Les hypochlorites jouissent en effet des propriétés décolorantes du chlore, dégagent ce gaz au contact de l'acide carbonique de l'air, et l'on ne saurait admettre, pour expliquer les faits dont nous venons de parler, que le chlore, qui se combine si facilement aux bases, reste à l'état de liberté dans le sang, qui est alcalin, et soit ainsi transporté jusque dans le cerveau, ou éliminé par les urines.

3° Antidotes. — Il n'y a pas de contre-poison du chlore. On a conseillé de faire respirer de l'hydrogène sulfuré, qui est décomposé par le chlore en acide chlorhydrique et en soufre. Mais l'emploi de ce corps, qui est lui-même un violent poison, est très-dangereux. Il est préférable de faire respirer aux malades de l'ammoniaque mélangée avec de l'air, ou bien des vapeurs d'alcool, ou plus simplement encore de la vapeur d'eau tiède, qui dilue le gaz et modère l'irritation. Dans le cas d'un empoisonnement par l'eau de chlore, il faudrait faire vomir et administrer de l'albumine, que le chlore coagule, ou de la magnésie.

4° Recherche. — Pour reconnaître la présence du chlore soit dans l'air, soit dans les gaz retirés du poumon, on se sert du papier de tournesol et du papier ioduré.

Digitized by Google

Les mêmes moyens serviraient à reconnaître la nature d'un liquide qu'on supposerait être une dissolution de chlore. Cette dissolution décolore aussi l'indigo.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 11. — Acide chlorhydrique

HCl.

Sa solution aqueuse était connue des alchimistes. Isolé sous forme de gaz par Priestley, en 1772. — *Poids moléculaire* : 36,5.

a. État naturel; emploi en médecine et en pharmacie. — L'acide chlorhydrique existe, à l'état de liberté, dans le suc gastrique. On ne le trouve dans aucune autre partie de l'économie de l'homme; mais il existe aussi en notable quantité dans la salive du *Dolium Galea*, l'un des plus grands mollusques de la Sicile.

En solution, l'acide chlorhydrique est quelquefois employé en médecine comme caustique. On en fait des gargarismes détersifs. On l'emploie également en limonade (4-6 grammes dans 1 litre d'eau) comme eupeptique (¹). (Trousseau, Caron.)

En pharmacie, l'acide chlorhydrique sert à la préparation d'un grand nombre de chlorures, à celle du chlore, etc.

b. Préparation. — On prépare l'acide chlorhydrique en traitant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique et chauffant légèrement le mélange.

$$\underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{SO^4\left\{\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfate acide de sodium.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

Si l'on continue à chauffer le sulfate acide de sodium avec du chlorure de sodium, il se forme une nouvelle molé-

(¹) Εὖ, bien, et πέσσω, je digère. Les eupeptiques sont des médicaments qui favorisent la digestion.

Digitized by Google

cule d'acide chlorhydrique; mais pour cela il faut élever considérablement la température.

$$\underbrace{SO^4\left\{\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfate acide de sodium.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} = \underbrace{SO^4Na^2}_{\text{Sulfate de sodium.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

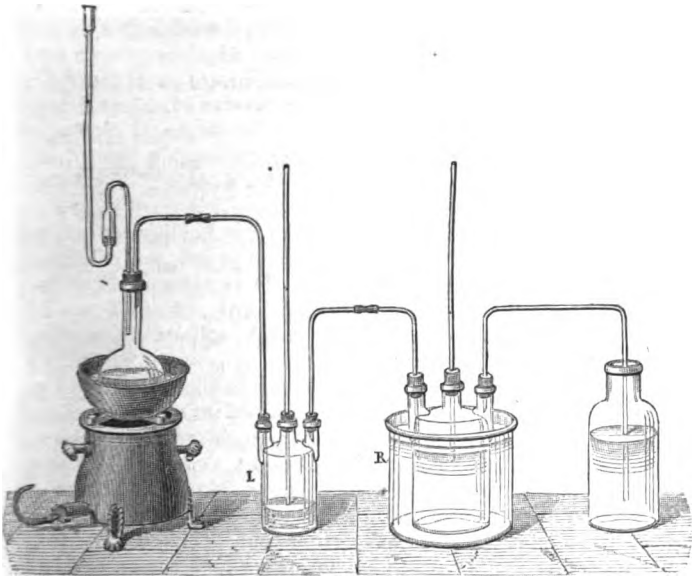


Fig. 3. — Appareil pour la préparation de l'acide chlorhydrique.

On recueille l'acide chlorhydrique dans des éprouvettes sur la cuve à mercure ou dans un appareil de Woulf, suivant qu'on veut obtenir ce corps à l'état gazeux ou en solution dans l'eau. Il convient de placer dans de l'eau froide les flacons de l'appareil de Woulf et de ne les remplir qu'aux deux tiers d'eau distillée, parce que l'acide chlorhydrique, en se dissolvant dans l'eau, élève la température du

Fig. 3. — L, flacon laveur. R, réfrigérant.

Digitized by Google

liquide et en augmente le volume. La solution doit marquer 1,17 au densimètre. (Codex.)

c. Impuretés. — L'acide chlorhydrique se trouve à très-bas prix dans le commerce. C'est un produit accessoire de la fabrication de la soude. (V. ce mot.) Cet acide commercial contient diverses impuretés qui sont le plus ordinairement : du *perchlorure de fer* provenant des cylindres dans lesquels s'est formé l'acide chlorhydrique; de l'*acide sulfurique*, du *chlore*, de l'*arsenic* et des *sels*. Ces derniers sont fournis par l'eau employée à la condensation de l'acide.

Le perchlorure de fer colore l'acide en jaune. On en reconnaît la présence à l'aide du ferrocyanure de potassium. (V. *Fer*.) L'acide chlorhydrique qui renferme du chlore, décolore l'indigo. S'il contient de l'acide sulfurique, le chlorure de baryum donne un précipité blanc insoluble dans une grande quantité d'eau et dans l'acide azotique. (V. *Acide sulfurique*.) Enfin on peut reconnaître la présence de l'arsenic dans l'acide chlorhydrique en faisant bouillir cet acide, étendu d'environ son volume d'eau, avec un peu d'hypophosphite de potassium. Si l'acide chlorhydrique est arsenical, il ne tarde pas à se colorer en brun, et peu à peu il se dépose au fond du vase de l'arsenic métalloïdique sous forme d'un précipité brun foncé.

Pour purifier cet acide, il suffit de le distiller avec un peu d'hypophosphite de baryum. L'acide sulfurique est précipité à l'état de sulfate de baryum ; le chlore, en présence de l'eau, joue le rôle d'oxydant indirect, s'empare de l'hydrogène de l'eau pour se transformer en acide chlorhydrique, tandis que l'oxygène oxyde l'acide hypophosphoreux ; les composés de l'arsenic sont réduits par l'acide hypophosphoreux en arsenic métalloïdique, qui se précipite en flocons bruns ; enfin le perchlorure de fer et les sels ne passent pas à la distillation [1].

Ainsi, par une seule opération on peut purifier l'acide du commerce de toutes les impuretés qui le souillent. Quelquefois cet acide renferme un peu d'acide sulfureux On y fait alors passer quelques bulles de chlore avant de le distiller sur l'hypophosphite de baryum. Le chlore oxyde l'acide sulfureux et le transforme en acide sulfurique.

L'opération s'exécute de la manière suivante : on étend

---

[1] R. Engel. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, mai 1873.)

Digitized by Google

l'acide avec de l'eau, pour l'amener à une densité de 1,13; on ajoute alors environ 4 grammes d'hypophosphite par litre d'acide, on introduit le tout dans une cornue et l'on distille. Aussitôt que le liquide commence à entrer en ébullition, il se trouble et se colore en brun s'il est arsenical. On rejette le premier dixième, qui pourrait encore renfermer des traces de composé arsenical qui aurait échappé à la réduction, on change de récipient et l'on continue alors la distillation presque jusqu'à siccité.

La distillation doit être menée avec soin de façon à ce qu'il n'y ait pas de projection. Nous verrons, à propos de l'acide sulfurique, une disposition très-commode pour atteindre ce but [1].

d. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur et d'une saveur acides et piquantes. Il a été liquéfié. Il est très-soluble dans l'eau, qui en dissout jusqu'à 500 fois son volume à 0°. Son affinité pour l'eau est telle qu'il répand, à l'air humide, d'épaisses fumées blanches, en condensant la vapeur d'eau. La solution saturée d'acide chlorhydrique possède une saveur et une réaction fortement acides. Elle fume à l'air. Ces fumées augmentent considérablement lorsqu'on en approche une baguette qu'on a trempée dans une solution d'ammoniaque. Il se forme, dans ce cas, du chlorure d'ammonium. Chauffée, la solution saturée, à froid, d'acide chlorhydrique perd une certaine quantité du gaz qu'elle a dissous. Mais, même à l'ébullition, l'eau ne perd pas la totalité de l'acide chlorhydrique. Dès que la température atteint 110°, il passe à la distillation un liquide ayant pour formule : $HCl + 8H^2O$.

2° Chimiques. — L'acide chlorhydrique est un acide puissant. Il est incombustible et éteint les corps en combustion. La chaleur ne le décompose pas; mais il est attaqué par un grand nombre de métaux, parmi lesquels je citerai le sodium, le zinc, le fer, etc. (V. *Métaux*.) Le cuivre, l'argent, ne décomposent pas l'acide chlorhydrique en vase clos; mais en présence de l'air la décomposition a lieu.

$$\underbrace{2Cu}_{\text{Cuivre.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} + \underbrace{4HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{2CuCl^2}_{\text{Chlorure de cuivre.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}}$$

[1] Le procédé de purification de l'acide chlorhydrique, tel que je viens de l'exposer, diffère par quelques détails qui en rendent l'application plus facile, de celui que j'ai indiqué dans ma première note sur ce sujet.

Digitized by Google

En présence des oxydes métalliques, il donne naissance à de l'eau et à un chlorure. Ex.:

$$\underbrace{HgO}_{\text{Oxyde de mercure.}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{HgCl^2}_{\text{Chlorure de mercure.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Il corrode la plupart des tissus organiques et les colore en jaune. Les tissus noirs sont colorés en rouge. Après quelques jours, la tache, de rouge qu'elle était, passe au brun.

e. Caractères. — *L'acide chlorhydrique donne, lorsqu'on le traite par l'azotate d'argent, un précipité blanc de chlorure d'argent insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque.*

f. Toxicologie. 1° Action sur l'économie. — L'*acide chlorhydrique est un caustique puissant.* Il n'est toxique que lorsqu'il est introduit dans le tube digestif à l'état concentré. Il provoque alors des vomissements et produit des phénomènes inflammatoires et des ulcérations sur toutes les parties de la muqueuse du tube digestif avec lesquelles il s'est trouvé en contact. Il peut même amener des perforations de l'estomac. Aussi y a-t-il souvent dans cet organe des hémorrhagies par suite de la rupture de capillaires ou d'artères. Les vomissements sont alors bruns (*couleur de café*), l'acide chlorhydrique ayant la propriété, en agissant sur le sang, de lui communiquer une coloration brune.

2° Antidotes. — Dans un cas d'empoisonnement par un des acides chlorhydrique, sulfurique ou azotique, il faut au plus tôt neutraliser l'acide au moyen d'une base. *On donnera la préférence à l'hydrate de magnésie ou à la magnésie calcinée,* qu'on peut administrer, sans inconvénient, en grande quantité.

Les carbonates alcalins, la craie, neutraliseraient aussi ces acides; mais ils ont l'inconvénient de dégager, sous l'influence d'un acide, une grande quantité d'anhydride carbonique. Ce gaz distend l'estomac et en favorise la rupture.

Si l'on n'a pas de magnésie sous la main, on pourra avantageusement donner au patient de l'eau de savon. Les savons ordinaires sont des sels de sodium d'acides gras insolubles. (V. *Savon.*) Mis en présence des acides chlorhydrique, sulfurique ou azotique, ils sont décomposés. Il se forme un sel de sodium et l'acide gras insoluble est mis en liberté.

Digitized by Google

3° Recherches. — Les matières vomies, ou le contenu du tube digestif, présentent une réaction *fortement acide*.

La présence de l'acide chlorhydrique ne peut être constatée directement, dans ces matières, à l'aide de l'azotate d'argent (*ibid., e., p.* 44), parce que ce sel précipite un grand nombre de substances organiques et que les liquides de l'économie renferment toujours des chlorures que précipiterait également l'azotate d'argent. Pour isoler l'acide chlorhydrique, on distille les matières suspectes dans une cornue munie d'un récipient, à une température qui ne dépasse pas 110° cent. On favorise le départ de l'acide chlorhydrique en faisant passer dans la cornue un courant d'air ou d'acide carbonique. Le liquide distillé, s'il renferme de l'acide chlorhydrique, donnera avec l'azotate d'argent un précipité blanc de chlorure d'argent. Le poids de ce chlorure permettra de calculer celui de l'acide chlorhydrique. Il est indispensable, pour pouvoir conclure à un empoisonnement, de savoir quelle est la quantité d'acide chlorhydrique qui se trouvait dans ces matières suspectes, car on obtient toujours de petites quantités d'acide chlorhydrique lorsqu'on distille le contenu de l'estomac. L'expert ne pourra donc conclure à un empoisonnement, que si les quantités d'acide chlorhydrique trouvées sont un peu fortes, supérieures à 50 centigrammes, par exemple.

Acidimétrie et alcalimétrie. — Les acides constituent une classe nombreuse de corps. Nous venons de faire l'étude d'un de ces composés, l'acide chlorhydrique. Il importe souvent de pouvoir déterminer la quantité d'acide contenue dans une solution. L'*acidimétrie* a précisément pour but la détermination, à l'aide de liqueurs titrées, de la quantité d'acide contenne dans une solution.

Je ferai ici l'étude de l'acidimétrie et de l'alcalimétrie et j'indiquerai, en même temps, les principes sur lesquels reposent les analyses par les liqueurs titrées en général.

a. Analyse quantitative par les pesées et par les liqueurs titrées. — On peut faire l'analyse quantitative d'un corps, c'est-à-dire en déterminer la proportion relative dans un mélange, par la méthode des pesées ou par la méthode volumétrique.

Dans le premier cas, on fait, à l'aide de réactifs, entrer les éléments de la substance à analyser dans des combinaisons nouvelles, faciles à isoler et à peser. L'acide chlorhydrique, par exemple, peut être précipité par l'azotate

Digitized by Google

d'argent à l'état de chlorure d'argent, qu'on peut recueillir sur un filtre, laver, dessécher et peser. Du poids du chlorure d'argent il est facile de déduire celui du chlore et par suite celui de l'acide chlorhydrique, car on sait que dans le chlorure d'argent les poids relatifs du chlore et de l'argent sont 35,5 et 108, et que dans l'acide chlorhydrique il entre en poids 35,5 de chlore et 1 d'hydrogène.

Dans la méthode volumétrique on ne pèse pas la combinaison formée sous l'influence d'un réactif; mais on détermine la quantité de réactif nécessaire pour produire une réaction quelconque, et on calcule d'après cette quantité la proportion de la substance qu'on veut doser. La fin de la réaction doit pouvoir être saisie avec facilité. Ordinairement on a recours à un *réactif indicateur*.

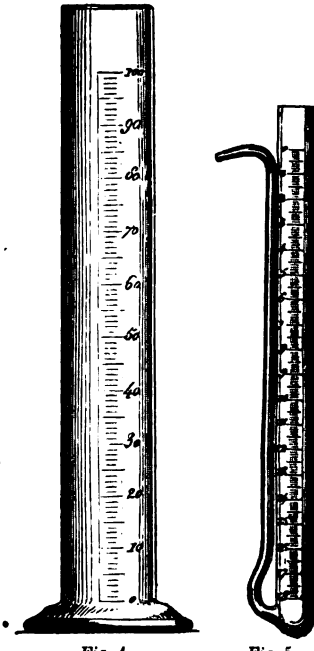


Fig. 4. Éprouvette graduée. *Fig. 5.* Burette graduée.

Dans toute analyse volumétrique, il y aura donc à étudier: 1° le principe sur lequel elle repose, c'est-à-dire la réaction que l'on détermine et qui sert à calculer la quantité du corps que l'on analyse; 2° le réactif indicateur ou le phénomène quelconque qui permet de reconnaître la fin de la réaction.

Pour faire une analyse volumétrique, il faut: 1° une dissolution du réactif qui sert à déterminer la réaction, dont la valeur soit exactement connue. Pour préparer ces *liqueurs titrées* on introduit un poids donné du réactif (ordinairement le poids de sa molécule) dans un ballon jaugé de 1 litre (*fig.* 8), et on achève de remplir d'eau jusqu'au trait de jauge. Supposons que le poids du réactif soit 98 grammes. On saura que 1 litre ou 1,000 centimètres cubes de la liqueur ainsi préparée renferment 98 grammes; donc 1 cen-

Digitized by Google

timètre cube renfermera $\frac{98}{1000}$, soit $0^{gr},098$ du réactif. On peut aussi se servir, mais moins avantageusement, pour la préparation des liqueurs titrées, d'éprouvettes graduées (*fig.* 4); 2° des burettes graduées qui permettent de verser goutte à goutte la liqueur titrée dans la dissolution du corps que l'on veut doser. La figure 5 représente la forme d'un de ces instruments. On le remplit jusqu'au trait 0. L'écoulement du liquide se fait par le tube étroit, et lorsque la réaction est terminée, une simple lecture indique le nombre de centimètres cubes et de dixièmes de centimètre cube employés. La figure 8 représente une autre forme de burette et fait voir en même temps la manière de s'en servir. La burette la plus commode est celle de Mohr (*fig.* 6). Un tube, *b*, étiré en une pointe fine, est réuni à cette burette à l'aide d'un caoutchouc qui est fermé par une pince métallique, *c*. Cette pince peut être ouverte plus ou moins par une pression exercée sur les deux extrémités terminées en

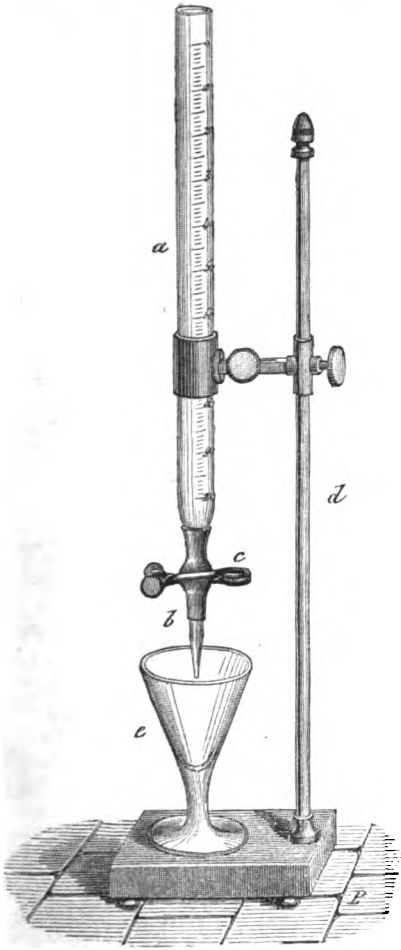


Fig. 6. — Burette de Mohr.

Digitized by Google

plateaux, et alors l'écoulement du liquide a lieu. Enfin, les burettes à robinet (*fig.* 7) permettent de se servir de liquides qui attaquent le caoutchouc ; 3° des pipettes graduées (*fig.* 8. F) destinées à prélever des quantités connues du liquide à analyser.

b. Principe sur lequel repose l'acidimétrie. — Le principe sur lequel repose l'acidimétrie est le suivant : Lorsque dans une solution d'un acide on verse une base, l'acide est saturé par la base, de manière à former un sel (V. § 3, p. 7). La réaction, dans le cas de l'acide chlorhydrique, est exprimée par la formule :

$$HCl + NaOH = H^2O + NaCl.$$

Les poids moléculaires de la soude et de l'acide chlorhydrique sont respectivement 40 et 36,5. Si donc nous avons une liqueur titrée renfermant 40 p. 1,000 de soude caustique, chaque centimètre cube de cette liqueur renfermera 0,040 de ce réactif et neutralisera 0,0365 d'acide chlorhydrique, et s'il a fallu *n* centimètres cubes de liqueur titrée de soude pour neutraliser une quantité déterminée

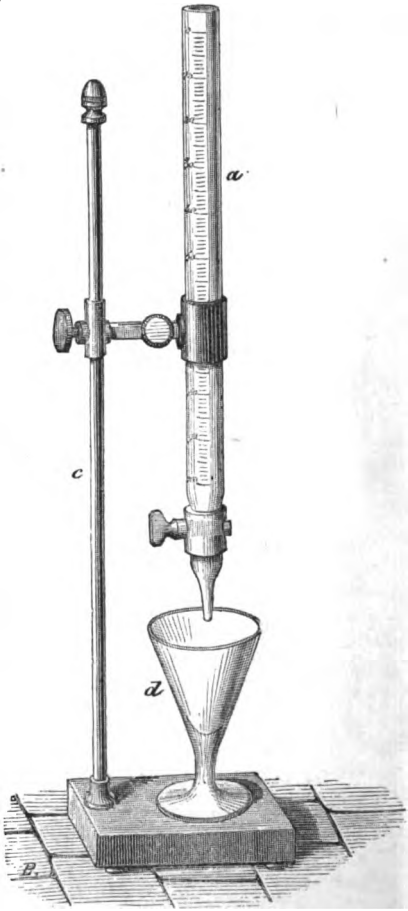


Fig. 7. — Burette à robinet.

Digitized by Google

de la liqueur acide, nous saurons que cette liqueur renferme *n* fois 0,0365 d'acide chlorhydrique.

c. Réactif indicateur. — On sait que la teinture de tournesol est rougie par les acides et ramenée au bleu par

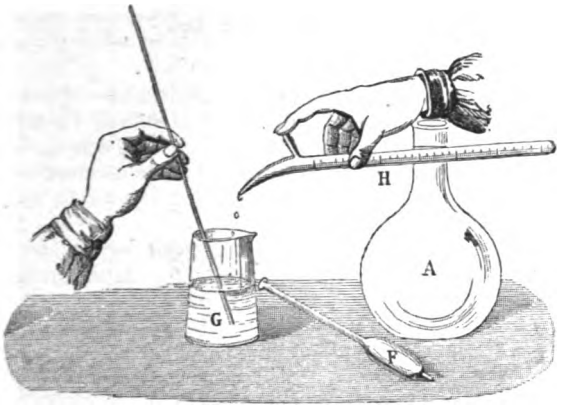


Fig. 8. — Acidimétrie.

les bases. En ajoutant donc au liquide acide un peu de teinture de tournesol, on aura une liqueur colorée en rouge qui passera au bleu sous l'influence d'une goutte de soude, dès que tout l'acide aura été neutralisé. Le passage du *rouge au bleu* indiquera la fin de la réaction.

d. Alcalimétrie. — L'alcalimétrie est l'opération inverse de l'acidimétrie. Elle a pour but la détermination de la quantité d'une base contenue dans une solution et se fait à l'aide d'une dissolution titrée d'un acide. La fin de l'opération est indiquée par le passage du *bleu au rouge* de la teinture de tournesol.

Remarque. — On se sert, en général, pour l'alcalimétrie d'une solution titrée d'acide sulfurique, préparée en pesant 98 grammes (poids moléculaire de l'acide sulfurique) ou 9gr,8 (solution décime) d'acide sulfurique et étendant à 1 litre. Mohr a substitué avec avantage l'acide oxalique à l'acide sulfurique.

Quant à la dissolution de soude caustique titrée, on la prépare en dosant (par l'alcalimétrie) la quantité de soude

Digitized by Google

contenue dans une dissolution plus concentrée que ne doit l'être la liqueur titrée, et on ajoute alors la quantité d'eau nécessaire pour que 1 litre de la dissolution renferme 40 grammes de soude.

§ 12. — Chlorures.

a. Procédés de préparation. — On obtient les chlorures :

1° *Par l'action directe du chlore sur les métaux.* Le chlore s'unit directement à la plupart des métaux. La combinaison a lieu le plus souvent avec dégagement de chaleur et de lumière. On ne prépare aucun chlorure employé en médecine par ce procédé.

2° *En faisant agir l'acide chlorhydrique sur les métaux.* (V. § 10, p. 42.) Le chlorure ferreux et le chlorure de zinc se préparent par ce procédé. (Codex.)

3° *En faisant agir l'eau régale sur les métaux que ne dissout pas l'acide chlorhydrique.* Ex. : chlorure d'or (Codex), chlorure de platine.

4° *En traitant par l'acide chlorhydrique les oxydes, les carbonates, les sulfures métalliques.*

On prépare les chlorures de calcium, de magnésium et de potassium, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique les carbonates correspondants, et les chlorures de baryum et d'antimoine en faisant agir l'acide chlorhydrique sur les sulfures de ces métaux. (Codex.)

Les lois de Berthollet nous permettent de nous rendre compte de la formation des chlorures dans le quatrième mode de production. Elles nous expliquent également les deux modes de production suivants :

5° *Certains chlorures volatils s'obtiennent en soumettant à la distillation un mélange de chlorure de sodium et de sulfate du métal correspondant.* Ainsi, par exemple, le sublimé corrosif (chlorure mercurique) et le calomel (chlorure mercureux) s'obtiennent en distillant un mélange de chlorure de sodium et, suivant le cas, de sulfate mercurique ou de sulfate mercureux. (Codex.)

6° *Certains chlorures insolubles s'obtiennent en précipitant par le chlorure de sodium ou l'acide chlorhydrique une solution d'un sel du métal dont on veut le chlorure.* Ex. : Calomel *par précipitation* (Codex), chlorure d'argent.

Digitized by Google

b. Propriétés. 1° Physiques. — *Tous les chlorures non décomposables* par l'eau (V. plus bas) *sont solubles dans ce liquide, à l'exception du chlorure d'argent, du chlorure mercureux et du chlorure cuivreux.* Le chlorure de plomb est peu soluble dans l'eau.

Il existe des chlorures métalliques liquides ($SnCl^4$, $SbCl^3$); d'autres sont solides, mais fusibles à une température peu élevée ; on les désigne encore quelquefois sous le nom de *beurres*. Ex. : Protochlorure d'antimoine. La plupart des chlorures sont solides, cristallisables, fusibles et volatils à une haute température.

2° Chimiques. — Les chlorures ont une grande tendance à s'unir entre eux pour former des chlorures doubles :

$$\underbrace{PtCl^4}_{\text{Tétrachlorure de platine.}} + \underbrace{2KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} = \underbrace{PtCl^6K^2}_{\text{Chloroplatinate de potassium.}}$$

L'eau décompose certains chlorures en acide chlorhydrique et en oxyde du métal. Ainsi, lorsqu'on évapore une solution de chlorure de magnésium, il arrive un moment où il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste de la magnésie. Le chlorure d'aluminium et le chlorure ferrique se comportent de même. Les chlorures d'antimoine et de bismuth ne peuvent être obtenus en solution que dans de l'eau fortement acidulée par de l'acide chlorhydrique; car l'eau les décompose immédiatement en acide chlorhydrique, avec formation d'un oxychlorure. (V. *Chlorure d'antimoine.*)

c. Caractères. — 1° *Les chlorures solides traités par l'acide sulfurique concentré donnent (à l'exception des chlorures d'argent, de mercure et d'étain) des fumées blanches d'acide chlorhydrique;*

2° *Additionnés de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu, ils dégagent du chlore;*

3° *L'azotate d'argent donne dans une dissolution d'un chlorure un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque.*

Les chlorures insolubles peuvent être transformés en chlorures solubles par la fusion avec du carbonate de potassium dans un creuset de porcelaine.

d. Chloruromètrie. — La chloruromètrie est le dosage

Digitized by Google

des chlorures ou de l'acide chlorhydrique par la méthode dite des volumes ou par liqueurs titrées [1].

1° Principe. — Nous savons que l'azotate d'argent donne avec les chlorures un précipité blanc de chlorure d'argent d'après la formule :

$$\underbrace{AzO^3Ag}_{\text{Azotate d'argent.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} = \underbrace{AgCl}_{\text{Chlorure d'argent.}} + \underbrace{AzO^3Na}_{\text{Azotate de sodium.}}$$

Cette formule nous montre que chaque molécule d'azotate d'argent détermine la précipitation d'un atome de chlore sous forme de chlorure d'argent. Le poids de la molécule d'azotate d'argent étant 170, il faudra donc 170 grammes de ce sel pour précipiter 35,5 de chlore. Si maintenant nous dissolvons 17 grammes d'azotate d'argent dans de l'eau et que nous étendions à 1 litre, chaque centimètre cube de cette solution titrée renfermera $0^{gr},017$ de ce sel et précipitera $0^{gr},00355$ de chlore.

On pourrait doser la quantité de chlorures qui se trouve en solution dans un liquide quelconque, en prenant, par exemple, 10 centimètres cubes de ce liquide et en y versant goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée, la solution d'azotate d'argent jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur titrée n'y détermine plus de précipitation.

2° Réactif indicateur. — Comme ce moment est difficile à saisir, on ajoute au liquide renfermant le chlorure que l'on veut doser, un peu de chromate de potassium. L'azotate d'argent donne avec le chromate de potassium un précipité rouge de chromate d'argent, et lorsqu'on verse graduellement de l'azotate d'argent dans une liqueur renfermant à la fois un chlorure et du chromate de potassium, ce dernier n'est précipité qu'après le chlorure. L'apparition d'une coloration rose indiquera donc la fin de l'opération. Supposons maintenant qu'il ait fallu pour arriver à ce résultat

---

[1] Nous avons vu (§ 11, p. 45) que, pour doser la quantité d'acide chlorhydrique contenue dans un liquide, on y versait de l'azotate d'argent et que l'on déduisait du poids du chlorure d'argent obtenu le poids de l'acide chlorhydrique. On arrive au même résultat et avec autant d'exactitude en remplaçant l'analyse en *poids* par l'analyse en *volumes*, qui a l'avantage de supprimer les filtrations, les lavages, les nombreuses pesées, etc., comme il sera facile de le comprendre.

Digitized by Google

n centimètres cubes de la solution titrée d'azotate d'argent, nous saurons qu'il y avait n fois 0,00355 de chlore dans les 10 centimètres cubes de la solution chlorurée sur lesquels nous avons opéré.

Remarque. Le précipité rouge de chromate d'argent *est soluble dans les acides.* On ne peut donc se servir du chromate de potassium comme réactif indicateur qu'après avoir préalablement neutralisé le liquide dans lequel on veut doser les chlorures ou l'acide chlorhydrique, que ce liquide doive son acidité à l'acide chlorhydrique lui-même ou à un autre acide.

§ 13. — COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le chlore forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons. Ce sont des anhydrides qui, en fixant les éléments de l'eau, donnent naissance à des acides. L'anhydride de l'acide perchlorique n'est pas connu. On trouvera, dans le tableau suivant, la nomenclature et la composition des anhydrides et des acides oxygénés du chlore.

	Anhydrides.	Acides.
Hypochloreux.....	Cl^2O	$ClOH$
Chloreux.....	Cl^2O^3	ClO^2H
Peroxyde de chlore...	Cl^2O^4	
Chlorique.....	Cl^2O^5 (Instable).	ClO^3H
Perchlorique.....	Cl^2O^7 (1) (Inconnu).	ClO^4H

On sait que pour passer de la formule d'un acide à celle d'un anhydride, il faut enlever au premier de ces corps, sous forme d'eau, tout l'hydrogène remplaçable par des métaux, qu'il contient. (V. § 7, p. 26.) Lorsque ces acides ne renferment qu'un atome d'hydrogène, comme les acides du chlore énumérés ci-dessus, on ne peut évidemment

(1) On connaît les anhydrides iodiques I^2O^5 et periodique I^2O^7 correspondants.

Digitized by Google

enlever une molécule d'eau qu'aux dépens de deux molécules d'acide :

$$\underbrace{\begin{matrix} ClO^3H \\ ClO^3H \end{matrix}}_{\text{Acide chlorique. (2 molécules.)}} - H^2O = \underbrace{Cl^2O^5}_{\text{Anhydride chlorique.}}$$

On comprend par là que les anhydrides contiennent tous deux atomes de chlore, tandis que les acides n'en renferment qu'un.

Le peroxyde de chlore est un anhydride mixte d'acide chloreux et d'acide chlorique :

$$\underbrace{ClO^2H}_{\text{Acide chloreux.}} + \underbrace{ClO^3H}_{\text{Acide chlorique.}} - H^2O = \underbrace{Cl^2O^4}_{\text{Peroxyde de chlore.}}$$

En fixant de l'eau, il fournit en effet de l'acide chloreux et de l'acide chlorique.

Ces anhydrides et ces acides ne présentent pas d'intérêt au point de vue de l'art médical. Il n'en est pas de même de quelques-uns de leurs sels que nous étudierons plus loin.

Ce sont des corps en général, instables et détonant avec violence sous l'influence de la chaleur ou même sous celle des rayons lumineux. La stabilité de leurs sels augmente avec leur teneur en oxygène. Le perchlorate de potassium, par exemple, est plus stable que le chlorate, qui, lui-même, se décompose moins facilement que l'hypochlorite. L'acide hypochloreux se décompose avec la plus grande facilité ; aussi cet acide et son anhydride jouissent-ils de propriétés décolorantes. Le pouvoir décolorant d'un volume d'anhydride hypochloreux Cl^2O est le double de celui d'un égal volume, c'est-à-dire d'une molécule Cl^2 de chlore. En effet, l'anhydride hypochloreux en se décomposant d'après la formule :

$$\underbrace{Cl^2O}_{\text{Anhydride hypochloreux.}} = \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}}$$

agit sur les matières organiques et par son chlore et par son oxygène, et enlève à ces matières quatre atomes d'hydrogène, tandis qu'une molécule de chlore n'en enlève que

Digitized by Google

deux. L'atome d'oxygène provenant de la décomposition d'une molécule d'anhydride hypochloreux jouit donc du même pouvoir décolorant que deux atomes de chlore. On sait en effet que le chlore étant monoatomique et l'oxygène diatomique, il faut, lorsque le chlore agit comme oxydant indirect, deux atomes de chlore pour mettre un atome d'oxygène en liberté. (V. § 10, p. 37.)

Deux molécules d'acide hypochloreux ont le même pouvoir décolorant qu'une molécule d'anhydride. En effet, en présence d'un corps oxydable, l'acide hypochloreux cède son oxygène et se dédouble suivant l'équation :

$$\underbrace{ClOH}_{\text{Acide hypochloreux.}} = \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

Et l'acide chlorhydrique formé, réagissant sur une autre molécule d'acide hypochloreux, donne naissance à du chlore et à de l'eau :

$$\underbrace{ClOH}_{\text{Acide hypochloreux.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Quant à la constitution de ces composés, on s'en rend parfaitement compte en remarquant que deux atomes d'oxygène échangeant deux atomicités entre eux, forment un groupement (-O-O-) diatomique comme l'oxygène lui-même ; que trois atomes d'oxygène peuvent de même s'unir et former un groupement (-O-O-O-) diatomique, et ainsi de suite. Ces différents groupements diatomiques sont saturés par un atome de chlore et un atome d'hydrogène pour former les acides, et par deux atomes de chlore pour former les anhydrides, comme le montrent les formules développées suivantes :

$$\underbrace{Cl-O-Cl}_{\text{Anhydride hypochloreux.}} \qquad \underbrace{Cl-O-H}_{\text{Acide hypochloreux.}}$$

$$\underbrace{Cl-(O-O-O)-Cl}_{\text{Anhydride chloreux.}} \qquad \underbrace{Cl-(O-O)-H}_{\text{Acide chloreux.}}$$

$$\underbrace{Cl-(O-O-O-O-O)-Cl}_{\text{Anhydride chlorique}} \qquad \underbrace{Cl-(O-O-O)-H}_{\text{Acide chlorique.}}$$

Digitized by Google

Ces formules permettent de se rendre compte de l'accumulation de l'oxygène et, en général, des éléments diatomiques dans les composés.

§ 14. — Hypochlorites.

a. Procédé de préparation. — On obtient les hypochlorites :

1° *En faisant agir, à froid, le chlore sur les bases alcalines :*

$$\underbrace{2\,NaOH}_{\text{Hydrate de sodium.}} + \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{ClONa}_{\text{Hypochlorite de sodium.}}$$

On prépare dans l'industrie, par ce procédé, l'hypochlorite de calcium en faisant passer un courant de chlore sur de la chaux éteinte. On obtient ainsi un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de calcium qui porte dans le commerce le nom de *chlorure de chaux*. Le chlorure de chaux du commerce n'est donc pas un composé chimique défini, mais bien un mélange de deux composés (¹).

Lorsqu'au lieu de faire passer un courant de chlore sur un hydrate alcalin, on traite par le chlore de l'oxyde de mercure en suspension dans l'eau, il se forme du chlorure mercurique qui, s'unissant à un excès d'oxyde de mercure, donne naissance à un oxychlorure insoluble ; mais on

(¹) La composition exacte du chlorure de chaux n'est pas encore connue d'une façon certaine. Dans tous les cas, le chlorure de chaux se comporte comme un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de calcium. Odling considère le chlorure de chaux comme un véritable sel double, le calcium étant diatomique, et le formule $Ca\left\langle\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\right.$. Cette combinaison a exactement la même composition centésimale qu'un mélange d'hypochlorite et de chlorure de calcium. D'après les expériences de Kolb : 1° le chlorure de chaux sec n'a pas la même constitution que le chlorure en dissolution ; 2° dans le chlorure de chaux sec l'eau fait partie intégrante de sa constitution. — Stahlschmidt (*Deuts. chem. Ges.*, t. VII, p. 869) a émis sur la constitution du chlorure de chaux l'opinion suivante, qui me semble la plus vraisemblable, car elle rend compte des faits signalés par Kolb et des propriétés du chlorure de chaux : le chlorure de chaux sec est un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite basique $Ca\left\langle\begin{matrix}OCl\\OH\end{matrix}\right.$. Celui-ci, au contact de l'eau, se dédouble en hydrate calcique et hypochlorite neutre $CaCl^2O^2$.

Digitized by Google

n'obtient pas d'hypochlorite de mercure. L'acide hypochloreux reste en solution dans l'eau :

$$\underbrace{2\,Cl^2}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{HgO}_{\text{Oxyde de mercure.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{HgCl^2}_{\text{Chlorure mercurique.}} + \underbrace{2\,ClOH}_{\text{Acide hypochloreux.}}$$

Si l'on dirige un courant de chlore sur de l'oxyde de mercure sec, on obtient un gaz jaune rougeâtre qui se liquéfie à 20° et qui constitue l'anhydride hypochloreux :

$$2\,Cl^2 + HgO = Cl^2O + HgCl^2$$

Pour obtenir les hypochlorites à l'état de pureté, il faut saturer l'acide libre obtenu, comme il vient d'être dit, par des hydrates métalliques (potassium, sodium, magnésium, cuivre, etc.).

2° *On prépare encore les hypochlorites de sodium et de potassium, en précipitant une dissolution d'hypochlorite de calcium par du carbonate de sodium ou de potassium.*

Il se précipite du carbonate de calcium insoluble, et l'hypochlorite alcalin reste en dissolution. On emploie, non pas l'hypochlorite de calcium pur, mais bien le chlorure de chaux, de telle sorte qu'on obtient un mélange de chlorure et d'hypochlorite de potassium ou de sodium :

$$\underbrace{CaCl^2}_{\text{Chlorure de chaux.}} + \underbrace{Cl^2O^2Ca}_{\text{Carbonate de sodium.}} + \underbrace{2CO^3Na^2}_{\text{Carbonate de calcium.}} = 2CO^3Ca + \underbrace{2\,ClNa + 2\,ClONa}_{\text{Chlorure de soude.}}$$

Ces mélanges portent, dans le commerce, le nom de *chlorure de soude* (liqueur de Labarraque) et de *chlorure de potasse* (eau de javelle).

b. Propriétés. — Les hypochlorites de calcium, de potassium et de sodium, dont on se sert dans l'industrie et en médecine, sont toujours mêlés respectivement de chlorures de calcium, de potassium et de sodium. Ces trois hypochlorites sont solubles dans l'eau.

1° Ce sont des sels instables. Lorsqu'on fait bouillir leur dissolution, ils se transforment en un mélange de chlorure et de chlorate :

$$\underbrace{3\,ClOK}_{\text{Hypochlorite de potassium.}} = \underbrace{2\,ClK}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{ClO^3K}_{\text{Chlorate de potassium.}}$$

Digitized by Google

2° Sous l'influence des acides, l'acide hypochloreux est mis en liberté. Nous avons vu que cet acide jouissait de propriétés oxydantes énergiques. Aussi se sert-on de *chlorures décolorants* dans l'industrie et en médecine pour désinfecter les salles d'hôpitaux, les prisons ; pour laver les plaies, etc. En effet, les acides les plus faibles, l'acide carbonique de l'air, par exemple, suffisent pour mettre l'acide hypochloreux en liberté et pour obtenir par la décomposition de ce corps un dégagement lent de chlore. Quoique la moitié du chlore soit, en apparence, perdue dans la préparation de ces chlorures décolorants, par la formation de chlorure de calcium, la totalité du chlore employé à les produire se dégage pourtant de ces chlorures sous l'influence des acides. Nous savons, en effet, que l'acide hypochloreux a un pouvoir décolorant deux fois plus considérable que le chlore. Il agit et par son chlore et par son oxygène. Celui-ci porte son action sur le chlorure de calcium, et sous l'influence de l'acide carbonique de l'air détermine la formation de carbonate de calcium et la mise en liberté du chlore.

$$Cl^2Ca + O + CO^2 = CO^3Ca + Cl^2$$

3° Les hypochlorites dégagent leur oxygène sous l'influence de la chaleur. Il se forme d'abord du chlorate qui ultérieurement est transformé en chlorure et en oxygène. (V. § 23.) Lorsqu'on ajoute un peu d'oxyde de cobalt à une dissolution concentrée d'un hypochlorite, il se fait, à une température inférieure à la température d'ébullition de la dissolution, un dégagement régulier d'oxygène. Une petite quantité d'oxyde de cobalt transforme une quantité presque illimitée d'hypochlorite en chlorure et en oxygène :

$$2\,ClONa = 2\,ClNa + O^2$$

Il se forme probablement un acide cobaltique sous l'influence de l'action oxydante de l'hypochlorite, et cet acide cobaltique instable est réduit au fur et à mesure de sa formation en mettant de l'oxygène en liberté.

Le chlorure de chaux est un corps solide, blanc, pulvérulent, et l'on possède, dans cette substance, un moyen de transporter du chlore et de le dégager à volonté. Le chlo-

Digitized by Google

rure de soude est surtout employé, comme désinfectant, pour le lavage des plaies.

c. Caractères. — 1° *Traités par l'acide sulfurique, les hypochlorites donnent lieu à un dégagement de chlore.*

2° *Lorsqu'on les calcine, on obtient de l'oxygène.*

d. Chlorométrie. — *La chlorométrie* a pour but de déterminer, par la méthode des volumes, la quantité de chlore *actif* que peut donner un hypochlorite. Elle s'applique également au dosage du chlore libre.

1° Principe. La chlorométrie repose sur le principe suivant : l'acide arsénieux en présence de l'eau est transformé en acide arsénique par le chlore d'après la formule :

$$\underbrace{As^2O^3}_{\text{Acide arsénieux.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{As^2O^5}_{\text{Acide arsénique.}} + \underbrace{4HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

2° Réactif indicateur. — La fin de la réaction est indiquée par la décoloration d'une goutte d'indigo mise dans la solution titrée d'acide arsénieux, solution dans laquelle on verse, à l'aide d'une burette graduée, le chlorure décolorant.

Cette méthode (Gay-Lussac) présente le grand inconvénient de ne pas posséder une réaction nette, indiquant la fin de l'opération. En effet, le chlore décompose par places l'indigo qui ne peut plus se régénérer ; par conséquent, le liquide se décolore peu à peu, sans que l'acide arsénieux soit complétement oxydé.

Mohr a modifié heureusement le procédé de Gay-Lussac en employant la méthode dite *par reste*. Voici comment on opère : dans une quantité connue d'une dissolution d'hypochlorite, on verse un volume également connu et excédant d'une liqueur titrée d'arsénite de soude. Une partie de l'arsénite est oxydée et il en reste une certaine quantité non altérée. On dose cet excès d'arsénite par une dissolution titrée d'iode. (V. § 17.) On connaît ainsi la quantité d'arsénite qui a été oxydée par le chlore, et par suite la quantité de chlore actif contenue dans la solution du chlorure décolorant.

On prépare la liqueur arsénieuse en dissolvant $4^{gr},95$ ou $\frac{1}{40}$ du poids moléculaire As^2O^3 d'acide arsénieux dans du bicarbonate de sodium et étendant à 1 litre. Comme un poids d'acide arsénieux égal au poids de la molécule de ce

Digitized by Google

corps exige, d'après la formule ci-dessus, quatre atomes de chlore pour être converti en acide arsénique, le $\frac{1}{40}$ du poids moléculaire d'acide arsénieux exigera le $\frac{1}{10}$ du poids atomique du chlore, soit $3^{gr},55$; 1 centimètre cube de la solution d'arsénite de sodium, contenant 0,00495 d'acide arsénieux, correspond donc à 0,00355 de chlore.

§ 15. — Chlorates.

On n'emploie en médecine que le chlorate de potassium, dont on se sert dans le traitement des inflammations de la bouche.

a. Préparation. — 1° *On prépare le chlorate de potassium en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution chaude et concentrée de potasse :*

$$\underbrace{3Cl^2}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{6KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{3H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{5KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{ClO^3K}_{\text{Chlorate de potassium.}}$$

On obtient ainsi, comme le montre la formule, un mélange de chlorure et de chlorate de potassium. Ce dernier sel, moins soluble que le premier, cristallise par le refroidissement, tandis que le chlorure de potassium reste en dissolution dans les eaux mères.

On obtient encore le chlorate de potassium en faisant bouillir une dissolution de chlorure de potassium avec du chlorure de chaux. Par l'ébullition, le chlorure de chaux est transformé en un mélange de chlorure et de chlorate de calcium; et par le refroidissement de la liqueur, il se fait entre le chlorure de potassium et le chlorate de calcium une double décomposition, par suite de laquelle le chlorate de potassium peu soluble à froid se dépose en cristaux.

b. Propriétés. 1° Physiques. — Tous les chlorates sont solubles dans l'eau. Le chlorate de potassium est le moins soluble de tous. Il ne se dissout que dans vingt parties d'eau froide et dans un peu moins de deux parties d'eau bouillante.

Ils cristallisent. Le chlorate de potassium est en lames hexagonales anhydres.

2° Chimiques. — Lorsqu'on traite le chlorate de potassium par l'acide chlorhydrique, il se produit un gaz jaune

Digitized by Google

clair, mélangé de chlore et de composés oxygénés du chlore. On se sert souvent de l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium pour détruire les matières organiques.

Le chlorate de potassium et les chlorates alcalins et alcalino-terreux se décomposent par la chaleur en chlorure et en oxygène (V. § 23) :

$$2\,KClO^3 = 2\,KCl + 3\,O^2$$

Lorsqu'on chauffe le chlorate de potassium, il entre en fusion à 400° et se décompose comme il vient d'être dit. Mais avant que la décomposition soit complète, il se transforme en partie en perchlorate ClO^4K et en chlorure :

$$2\,ClO^3K = ClO^4K + O^2 + ClK$$

Les autres chlorates se décomposent en oxyde, chlore et oxygène :

$$2\,(ClO^3)^2Mg = 2\,MgO + 2\,Cl^2 + 5\,O^2$$

Aussi les chlorates sont-ils des oxydants énergiques. Ils fusent sur le charbon. Lorsqu'on mélange du chlorate de potassium avec du soufre ou du phosphore, il détone violemment par le choc.

c. Caractères. — Les chlorates se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *Traités par l'acide sulfurique, ils se colorent en rouge en même temps qu'il se dégage un gaz jaune verdâtre, détonant sous l'influence de la chaleur.*

Ce gaz est du peroxyde de chlore. L'acide chlorique, mis en liberté par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potassium, se décompose, s'oxyde en partie lui-même et il se forme ainsi de l'acide perchlorique et du peroxyde de chlore, d'après l'équation :

$$\underbrace{3\,ClO^3K}_{\text{Chlorate de potassium.}} + \underbrace{3\,SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{ClO^4H}_{\text{Acide perchlorique.}}$$

$$+ \underbrace{Cl^2O^4}_{\text{Peroxyde de chlore.}} + \underbrace{3\,SO^4KH}_{\text{Sulfate acide de potassium.}}$$

Digitized by Google

2° *Calcinés, ils dégagent de l'oxygène mélangé quelquefois de chlore.*

3° *Ils ne possèdent pas de pouvoir décolorant avant l'addition d'un acide minéral.*

§ 16. — BROME.

Découvert par Balard en 1826. — *Étymologie :* βρωμος, fétide. — *Poids atomique :* 80. — *Poids moléculaire :* 160.

a. État naturel ; emploi en médecine et en pharmacie. — Le brome n'existe pas, à l'état de liberté, dans la nature ; mais on le rencontre en combinaison avec des métaux dans l'eau de la mer (bromures de sodium et de magnésium), dans les eaux mères des soudes de varech, dans certaines eaux minérales, etc. Les eaux de la mer Morte sont surtout très-riches en bromures.

D'après Rabuteau, les urines de l'homme renferment constamment de petites quantités de bromures. Elles lui sont fournies par les aliments, surtout par le sel qui n'a pas été suffisamment purifié.

Le brome est rarement employé à l'intérieur. On s'en sert à l'extérieur comme désinfectant (plaies gangréneuses, pourriture d'hôpital) et comme caustique.

b. Préparation. — On prépare le brome en décomposant le bromure de potassium par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique (§ 10, p. 35) :

$$\underbrace{2\,BrK}_{\text{Bromure de potassium.}} + \underbrace{MnO^2}_{\text{Peroxyde de manganèse.}} + \underbrace{2\,SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}}$$

$$+ \underbrace{SO^4Mn}_{\text{Sulfate de manganèse.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Br^2}_{\text{Brome.}}$$

L'opération s'effectue dans une cornue bouchée à l'émeri et munie d'une allonge et d'un récipient refroidi dans lequel le brome se condense (*fig.* 9).

L'industrie se sert, pour préparer le brome, du bromure de magnésium qui se trouve dans les eaux mères des soudes de varech, dont on a extrait l'iode.

Digitized by Google

c. Impuretés et purification. — Les eaux mères contiennent encore de petites quantités de chlorures. Aussi le brome fourni par le commerce renferme-t-il souvent du chlore. Pour en constater la présence, on neutralise une petite quantité de brome à essayer par la baryte, on évapore à sec et on calcine le résidu pour transformer le bromate en bromure (§ 15, p. 61). Si le brome renferme du chlore, le bromure de baryum obtenu sera mélangé de chlorure. De ces deux sels le bromure est soluble dans l'alcool, le chlorure y est insoluble. On pourra donc facilement constater la présence du chlore dans le brome et aussi obtenir du bromure de baryum exempt de chlorure, avec lequel on pourra préparer du brome pur.

d. Propriétés. 1° Physiques. — Le brome est un liquide brun rougeâtre qui, en couches épaisses, paraît presque noir, d'une odeur irritante rappelant celle du chlore, d'une saveur caustique et désagréable. Il est environ trois fois plus lourd que l'eau. Il se solidifie à 24°5 (1) et bout vers 60°. A la température ordinaire, il émet d'abondantes vapeurs rouges très-lourdes. Le brome est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout à 15° que $\frac{1}{33}$ environ. Cette solution de brome dans l'eau est rouge orangé. L'alcool le dissout plus facilement que l'eau. Enfin l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme dissolvent abondamment ce métalloïde en se colorant en rouge brun. Ces dissolvants enlèvent le brome à l'eau.

2° Chimiques. — L'histoire chimique du brome est calquée sur celle du chlore. Les combinaisons oxygénées sont plus stables que celles du chlore ; toutes les autres le sont moins. Aussi le chlore déplace-t-il le brome de toutes les combinaisons non oxygénées de cet élément et se trouve déplacé par lui de ses dérivés oxygénés.

De même que le chlore, le brome forme avec l'eau une combinaison cristallisée ayant pour formule $Br^2 + 5\,H^2O$.

Chauffé en présence des hydrates alcalins, il donne un mélange de bromure et de bromate :

$$\underbrace{3\,Br^2}_{\text{Brome.}} + \underbrace{6\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{5\,BrK}_{\text{Bromure de potassium.}} + \underbrace{BrO^3K}_{\text{Bromate de potassium.}} + \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

(1) Baumhauer, *Bullet. de la Soc. chim. de Paris*, t. XVIII, p. 374.

Digitized by Google

Enfin il jouit comme le chlore, mais à un degré moindre, de propriétés décolorantes.

c. Caractères. — On reconnaît le brome :

1° *A la couleur rouge et à l'odeur irritante de ses vapeurs ;*

2° A la propriété qu'il a de *blanchir le papier de tournesol, de jaunir le papier amidonné et de se dissoudre dans le sulfure de carbone ou le chloroforme en communiquant à ces dissolvants une belle coloration rouge.*

e. Introduction dans l'économie ; élimination. — L'introduction d'une dissolution très-étendue de brome dans le tube digestif ne produit rien de particulier. Le brome se transforme dans l'économie en bromures alcalins ; il se comporte donc comme le chlore (§ 10, p. 39).

Les bromures alcalins formés sont éliminés par la salive et l'urine ; on peut constater leur présence dans la salive avant leur apparition dans l'urine. D'après Kühne, les bromures alcalins, lorsqu'ils sont éliminés par la salive, y remplacent les chlorures molécule à molécule, c'est-à-dire que, pour chaque molécule de bromure qui passe par la salive, il y a une molécule de chlorure en moins.

g. Toxicologie. — Le brome, appliqué sur la peau, la jaunit et la désorganise. Cette action est encore plus marquée lorsqu'il agit sur les muqueuses. Le brome est donc un poison caustique violent. Toutefois, on ne connaît qu'un cas d'empoisonnement (suicide) par ce métalloïde. L'inspiration de vapeurs de brome a causé de nombreux accidents dans les laboratoires.

Le traitement de l'empoisonnement par le brome est le même que celui de l'intoxication par le chlore.

Recherche. — 1° *Le brome est à l'état de liberté.* On enlève le brome aux matières suspectes en les agitant avec du sulfure de carbone ou du chloroforme. Le brome ainsi isolé est traité par la potasse, et le produit de l'opération est calciné de façon à transformer le bromate en bromure. On caractérise le bromure de potassium obtenu.

2° *Le brome est déjà transformé en bromure.* Le liquide suspect ou l'organe finement divisé est mélangé avec de la potasse, desséché et le résidu calciné dans un creuset en argent Le produit de la calcination est ensuite traité par de l'eau distillée. On verse dans le liquide ainsi obtenu un peu de sulfure de carbone, puis de l'acide azotique chargé de vapeurs rutilantes. Le brome, mis en liberté, se dissout, par l'agitation, dans le sulfure de carbone, qui se sépare

Digitized by Google

ensuite coloré en rouge par le brome. Le brome ainsi isolé peut être transformé en bromure comme ci-dessus (Rabuteau).

§ 17. — IODE.

Découvert par Courtois en 1812. — *Étymologie :* de ἰοειδής, violet. — *Poids atomique :* 127. — *Poids moléculaire :* 254.

a. État naturel; emploi en médecine. — L'iode est très-répandu dans la nature. Combiné aux métaux alcalins, on le trouve, en même temps que le chlore et le brome, dans l'eau de la mer, dans certaines eaux minérales, dans les eaux mères des soudes de varechs. Il existe également dans l'huile de foie de morue, dans les éponges. A l'état de li-

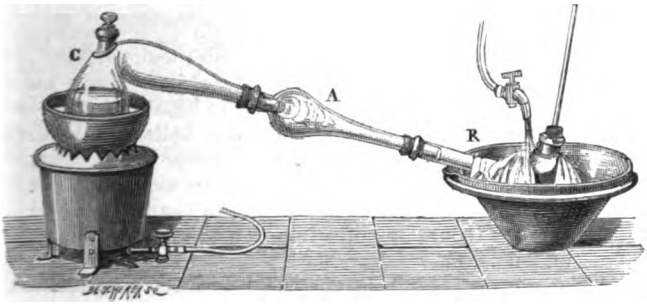


Fig. 9. — **Préparation de l'iode.**

berté, l'iode se trouve, en petites quantités, dans l'air atmosphérique.

Ce corps est employé à l'extérieur comme irritant et résolutif (coton iodé [1], teinture d'iode). On l'a aussi prescrit à l'intérieur, dans les maladies scrofuleuses et syphilitiques.

b. Préparation. — On applique à la préparation de l'iode

[1] Coton cardé soumis à l'action de la vapeur d'iode. Le coton fixe ainsi de l'iode qu'il perd peu à peu à l'air. (Mébu.)

Digitized by Google

le procédé qui sert à obtenir le chlore et le brome, en substituant un iodure métallique au chlorure ou au bromure. L'opération se fait dans une cornue munie d'un ballon que l'on refroidit et où l'iode se condense (*fig.* 9). L'industrie extrait l'iode des iodures que renferment les eaux mères des soudes de varechs.

L'iode est souvent falsifié. Il doit se volatiliser sans résidu et se dissoudre totalement dans l'alcool. Pressé dans du papier buvard, il ne doit pas laisser de traces d'eau.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'iode est un corps solide, qui cristallise sous forme de paillettes brillantes, d'un gris métallique. Il a une odeur rappelant celle du chlore et du brome, mais moins forte. Sa densité est de 5 environ. Il fond à 113° et bout à 175°. Les vapeurs présentent une teinte violette très-intense. L'iode émet des vapeurs, même à la température ordinaire.

C'est un corps très-peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout qu'environ $\frac{1}{7000}$ en se colorant en jaune foncé. L'alcool et l'éther dissolvent abondamment l'iode en donnant des solutions brunes. La teinture d'iode du Codex est une dissolution de 1 partie d'iode dans 12 parties d'alcool à 90°. Lorsqu'on ajoute de l'eau à cette teinture, il se forme un précipité d'iode. Le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme, dissolvent l'iode en prenant une belle coloration violette. Enfin l'iode se dissout aussi, en fortes proportions, dans l'eau tenant en dissolution un iodure alcalin. Aussi peut-on étendre la teinture d'iode avec de l'eau tenant en dissolution de l'iodure de potassium, sans qu'il y ait précipitation d'iode.

2° Chimiques. — L'iode possède les mêmes propriétés chimiques que le chlore et le brome. Seulement ses affinités pour l'oxygène sont plus énergiques que celles de ces deux métalloïdes, et elles sont plus faibles pour tous les autres éléments. Il en résulte que le chlore et le brome déplacent l'iode de ses combinaisons non oxygénées, et, au contraire, que l'iode chasse le chlore et le brome de ses combinaisons oxygénées.

L'iode, comme le chlore, agit comme oxydant indirect en présence de l'eau, mais moins énergiquement que le chlore. Il ne manifeste qu'un faible pouvoir décolorant.

Le chlore agit sur l'iode et l'on obtient, suivant les proportions de chlore et d'iode qui réagissent, deux chlorures d'iode ayant pour formule, l'un ICl, l'autre ICl^3.

Digitized by Google

En présence de l'eau, le chlore oxyde l'iode et le transforme en acide iodique:

$$\underbrace{I^2}_{\text{Iode.}} + \underbrace{5\ Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{6\ H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\ IO^3H}_{\text{Acide iodique.}} + \underbrace{10\ HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

d. Caractères. — La réaction caractéristique de l'iode est *la coloration bleue que ce corps communique à l'empois d'amidon récemment préparé.*

Cette coloration disparaît sous l'influence d'une chaleur modérée et reparaît par le refroidissement. Si l'on fait bouillir pendant quelque temps l'empois coloré par l'iode, ce corps se volatilise et la coloration ne reparaît plus par le refroidissement ; ce caractère est d'une extrême sensibilité et permet de déceler les moindres traces d'iode. On a donné le nom d'*iodure d'amidon* à l'amidon ainsi coloré en bleu par l'iode.

e. Iodométrie. — L'*iodométrie* ou dosage volumétrique de l'iode repose sur le même principe que la chlorométrie : oxydation de l'acide arsénieux par l'iode en présence de l'eau d'après la formule :

$$\underbrace{As^2O^3}_{\text{Acide arsénieux.}} + \underbrace{2\ H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2\ I^2}_{\text{Iode.}} = \underbrace{As^2O^5}_{\text{Acide arsénique.}} + \underbrace{4\ IH}_{\text{Acide iodhydrique.}}$$

Il faut $12^{gr},7$ d'iode pour transformer $4^{gr},95$ d'acide arsénieux.

On prend donc pour liqueurs titrées : une dissolution d'acide arsénieux dans du bicarbonate de sodium renfermant $4^{gr},95$ d'acide arsénieux par litre, et une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium renfermant $1^{gr},27$ d'iode par litre. On ne prend pas pour liqueur titrée d'iode de dissolution contenant $12^{gr},7$ d'iode par litre, parce que la liqueur serait trop foncée et ne permettrait pas une lecture facile des divisions de la burette de Mohr. 10 centimètres cubes de la solution d'iode seront donc décolorés par 1 centimètre cube de la solution titrée d'acide arsénieux.

Pour essayer un iode commercial, on en prend $1^{gr},27$. On le traite par un excès de la solution titrée d'arsénite de sodium. On dose alors l'excès d'arsénite de sodium par l'iode normal. On sait ainsi quelle quantité d'arsénite de sodium

Digitized by Google

l'iode a transformée en arséniate et, par suite, la quantité d'iode réel que contient le produit commercial analysé.

Lorsqu'on verse, goutte à goutte, la solution titrée d'iode dans l'arsénite de sodium, la fin de l'opération est indiquée par la teinte bleue que prend de l'empois d'amidon qu'il faut préalablement ajouter à l'arsénite. C'est là le réactif indiquant la fin de l'opération.

COMBINAISONS DU BROME ET DE L'IODE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 18. — Acides bromhydrique et iodhydrique.

De même que la molécule de l'acide chlorhydrique est composée d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène, de même les molécules des acides bromhydrique et iodhydrique renferment respectivement un atome de brome ou d'iode et un atome d'hydrogène. Les molécules de ces trois acides sont donc représentées par les formules HCl, HBr, HI.

Les acides bromhydrique et iodhydrique ne s'emploient que dans les laboratoires. Ce dernier sert souvent comme réducteur. En effet, en présence d'oxygène, l'acide iodhydrique, est décomposé en iode et en hydrogène qui s'unit à l'oxygène, d'après la formule :

$$4\,IH + O^2 = 2\,I^2 + 2\,H^2O.$$

Aussi ne peut-on préparer les acides bromhydrique et iodhydrique par un procédé analogue à celui qui sert à obtenir l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en traitant un bromure ou un iodure par l'acide sulfurique. En effet, une partie de ces acides est décomposée par l'acide sulfurique qui est réduit à l'état d'acide sulfureux en même temps que du brome et de l'iode libre prennent naissance :

$$SO^4H^2 + 2\,IH = SO^2 + 2\,H^2O + I^2.$$

Digitized by Google

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique préparés ainsi sont donc toujours mélangés de brome et d'iode.

On obtient ces acides en décomposant le bromure ou l'iodure de phosphore par l'eau.

$$\underbrace{PhI^3}_{\text{Iodure de phosphore.}} + \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3\,HI}_{\text{Acide iodhydrique.}} + \underbrace{PhO^3H^3}_{\text{Acide phosphoreux.}}$$

On détermine la formation et la décomposition du bromure ou de l'iodure de phosphore en traitant du phosphore amorphe en suspension dans un peu d'eau par du brome ou de l'iode. Il se forme ainsi du bromure ou de l'iodure de phosphore, et ces deux corps sont décomposés par l'eau au fur et à mesure de leur formation.

Comme l'acide chlorhydrique, les acides bromhydrique et iodhydrique sont des gaz incolores fumant à l'air, très-solubles dans l'eau.

Leur stabilité va en diminuant de l'acide chlorhydrique à l'acide iodhydrique. La solution aqueuse du premier de ces acides ne s'altère pas à l'air ; les solutions des acides bromhydrique et iodhydrique s'altèrent à l'air. L'acide bromhydrique est décomposé lentement par le mercure et l'acide iodhydrique très-rapidement. L'iode s'unit au mercure et de l'hydrogène est mis en liberté :

$$2\,IH + Hg = HgI^2 + H^2.$$

Aussi ne peut-on recueillir l'acide iodhydrique sur le mercure comme l'acide chlorhydrique. On est obligé, comme pour le chlore, de faire arriver le gaz dans un flacon d'air sec ; comme ce gaz est plus lourd que l'air, il le déplace directement.

§ 19. — **Bromures.**

a. Procédés de préparation. — Les bromures, dont la formule générale est M' Br [1], s'obtiennent par des procédés analogues aux procédés de préparation des chlorures, savoir :

[1] M' représente un métal monoatomique.

Digitized by Google

1° *Par l'action directe du brome sur les métaux.*

On prépare ainsi le bromure ferreux, $Fe\,Br^2$.

2° *Par l'action de l'acide bromhydrique sur les métaux, les oxydes et les carbonates.*

3° *Les bromures insolubles s'obtiennent par double décomposition en versant une solution d'un bromure alcalin dans la dissolution d'un sel soluble du métal dont on veut le bromure.*

4° *Enfin on obtient les bromures alcalins en traitant par le brome les hydrates alcalins.* Il se forme dans ce cas un mélange de bromure et d'hypobromite à froid et de bromure et de bromate à chaud (V. § 10, p. 38) :

$$1^\circ\quad \underbrace{Br^2}_{\text{Brome.}} + \underbrace{2\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{BrK}_{\text{Bromure de potassium.}} + \underbrace{BrOK}_{\text{Hypobromite de potassium.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

$$2^\circ\quad \underbrace{3\,Br^2}_{\text{Brome.}} + \underbrace{6\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{5\,BrK}_{\text{Bromure de potassium.}} + \underbrace{BrO^3K}_{\text{Bromate de potassium.}} + \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Le bromate de potassium, dont les propriétés sont comparables à celles du chlorate, subit, sous l'influence de la chaleur, une décomposition analogue à celle de ce dernier sel ; c'est-à-dire qu'il se forme du bromure de potassium en même temps que de l'oxygène se dégage.

On obtient donc facilement le bromure de potassium en traitant à chaud une dissolution de potasse par du brome, évaporant et calcinant le résidu pour convertir le bromate en bromure. (Codex.)

b. Propriétés. 1° Physiques. — Comme les chlorures, *les bromures sont solubles dans l'eau, à l'exception du bromure d'argent, des bromures mercureux et cuivreux et du bromure de plomb.*

Les bromures sont, en général, solides; ils ont l'aspect salin. Beaucoup sont fusibles. Ils sont moins volatils que les chlorures correspondants.

2° Chimiques. — Certains bromures (bromures de magnésium, d'aluminium) sont décomposés par l'eau comme les chlorures correspondants.

Le chlore chasse le brome des bromures et se combine au métal.

L'acide azotique agit sur les bromures en mettant du brome en liberté. Il se forme dans ce cas d'abord de l'acide

Digitized by Google

bromhydrique qui réagit ensuite sur l'acide azotique, le réduit avec formation de brome et de bioxyde d'azote.

$$\underbrace{2\,AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} + \underbrace{6\,BrH}_{\text{Acide bromhydrique.}} = \underbrace{2\,AzO}_{\text{Bioxyde d'azote.}} + \underbrace{3\,Br^2}_{\text{Brome.}} + \underbrace{4\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

c. Caractères. — 1° *Les bromures secs traités par l'acide sulfurique concentré donnent, sous l'influence d'une légère élévation de température, des fumées blanches d'acide bromhydrique mêlées de vapeurs jaunes de brome.* (Car. dist. d'avec les chlorures et les iodures.) Quelques bromures métalliques peu importants font exception.

2° *Additionnés de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu, ils dégagent du brome.*

3° *L'azotate d'argent donne dans une dissolution d'un bromure, un précipité blanc de bromure d'argent insoluble dans l'acide azotique et plus difficilement soluble dans l'ammoniaque que le chlorure.*

4° *Le chlore versé dans la dissolution d'un bromure met le brome en liberté.* En agitant la liqueur avec du sulfure de carbone ou du chloroforme, ces dissolvants s'emparent du brome en se colorant en jaune et en se rassemblant, par le repos, sous un petit volume à la partie inférieure du liquide aqueux. Il faut éviter l'emploi d'un excès de chlore qui agit sur le brome comme il agit sur l'iode. (V. § 17, p. 67.)

§ 20. — Iodures.

Les iodures ont pour formule générale IM'. Ils ressemblent par leur mode de production et leurs propriétés aux chlorures et aux bromures.

a. Procédés de préparation. — On prépare les iodures, comme les chlorures et les bromures, *par l'action de l'iode sur les métaux* (iodure de fer, iodure mercureux [*Codex*]; *par l'action de l'acide iodhydrique sur les métaux, les oxydes, les carbonates; par précipitation, à l'aide d'un iodure alcalin, de la dissolution d'un sel métallique dont l'iodure est insoluble* (iodure de plomb, iodure mercurique, etc); *en traitant une*

Digitized by Google

dissolution d'un oxyde alcalin par de l'iode, évaporant et calcinant le résidu (¹). (V. § 19, p. 70.)

b. Propriétés. 1° Physiques. — Le nombre des iodures insolubles est beaucoup plus grand que celui des chlorures et des bromures. Parmi les iodures solubles il faut citer : les iodures alcalins, alcalino-terreux et l'iodure de fer.

Ils sont en général moins volatils et plus facilement décomposables que les chlorures et les bromures.

2° Chimiques. — Certains iodures sont décomposés par l'eau. Le chlore, l'acide azotique, l'acide sulfurique, agissent sur les iodures comme sur les bromures, en mettant de l'iode en liberté.

c. Caractères. — 1° *Traités par l'acide sulfurique, les iodures secs dégagent, sous l'influence de la chaleur, des fumées blanches d'acide iodhydrique mêlées de vapeurs violettes d'iode.*

2° *Les iodures solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc jaunâtre insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.* (Car. dist. d'avec les chlorures.)

3° *Ils donnent avec l'azotate de palladium un précipité noir d'iodure de palladium.*

4° *Si l'on ajoute à la dissolution d'un iodure un peu de chlore, l'iode est mis en liberté.*

Si alors on ajoute un peu d'empois d'amidon au liquide, il se forme une coloration bleue. On peut encore déceler la présence de l'iode en agitant le liquide avec du sulfure de carbone, qui se réunit au fond du tube entraînant avec lui tout l'iode et se colorant en violet foncé.

§ 21. — FLUOR.

Poids atomique : 19.

a. Le fluor n'a pas encore été isolé. Il paraît être gazeux, ressembler au chlore par ses propriétés et jouir d'affinités beaucoup plus puissantes que celles de ce métalloïde. Les vases dans lesquels on a cherché à isoler ce corps ont été rapidement attaqués.

(¹) Il se forme dans ce cas un mélange d'iodure et d'iodate alcalin. Les iodates alcalins, comme les bromates et les chlorates, sont décomposés par la chaleur et transformés en iodures avec dégagement d'oxygène

Digitized by Google

Le fluor se trouve combiné aux métaux dans la nature. Ces combinaisons portent le nom de fluorures. Le spath-fluor ou fluorure de calcium est la source principale des dérivés du fluor. D'après Wilson et Nicklès, le fluor se trouve combiné aux métaux dans les os, les dents (fluorure de calcium) ainsi que dans certains liquides de l'économie (urine, sang, lait). Enfin, on l'a trouvé également dans la tige des graminées et des équisétacées.

b. En traitant le fluorure de calcium finement pulvérisé par l'acide sulfurique, on obtient un gaz fumant à l'air et auquel on a donné le nom d'*acide fluorhydrique*.

$$\underbrace{CaFl^2}_{\text{Fluorure de calcium.}} + \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{SO^4Ca}_{\text{Sulfate de calcium.}} + \underbrace{2\,HFl}_{\text{Acide fluorhydrique.}}$$

L'acide fluorhydrique n'attaquant pas le plomb, l'opération se fait dans une cornue de plomb munie d'un récipient du même métal.

C'est un gaz incolore, d'une odeur et d'une saveur extrêmement caustiques. Il est très-soluble dans l'eau. Aussi répand-il à l'air humide d'abondantes fumées blanches. Il se liquéfie à une basse température et constitue alors un caustique violent. Il suffit de laisser tomber une goutte d'acide fluorhydrique sur la peau pour déterminer une brûlure grave qui s'accompagne de fièvre.

L'acide fluorhydrique attaque le verre. Cette propriété est utilisée pour la gravure sur verre. (V. *Silicium*.) On conserve les dissolutions de cet acide dans des flacons en gutta-percha.

Les propriétés de l'acide fluorhydrique rapprochent ce corps des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Par son action sur les bases, il donne des sels ressemblant aux chlorures. Par analogie, on lui assigne la formule : H Fl.

c. Les fluorures ont pour formule générale : Fl M'.

On les prépare par l'action de l'acide fluorhydrique sur les métaux ou les oxydes métalliques.

Ces sels sont peu étudiés. Les fluorures alcalins et le fluorure d'argent sont solubles; celui de calcium est insoluble.

On reconnaît ces sels aux caractères suivants :

1° *Traités par l'acide sulfurique concentré, ils dégagent,*

Digitized by Google

à une douce température, des fumées blanches d'acide fluorhydrique qui attaquent le verre. On fait ordinairement l'essai de la manière suivante : On enduit une plaque de verre de cire blanche, puis on y trace des caractères en enlevant la cire avec la pointe d'une épingle de cuivre ou d'étain et on expose la lame ainsi préparée à l'action des vapeurs d'acide fluorhydrique. En enlevant la cire, les caractères restent gravés sur le verre. D'après Nicklès, il vaut mieux se servir de lames de quartz, car le verre peut être corrodé par les vapeurs d'acide sulfurique.

2° *Les fluorures mêlés à de la silice donnent, sous l'influence de l'acide sulfurique, un gaz (fluorure de silicium ;* V. ce mot) *qui, au contact de l'eau, est décomposé avec formation de silice gélatineuse.*

3° *Les fluorures solubles ne précipitent pas l'azotate d'argent, mais donnent dans les sels de baryum un précipité blanc soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.*

d. On ne connaît pas de combinaisons oxygénées du fluor analogues aux combinaisons oxygénées du chlore, du brome et de l'iode.

§ 22. — Relations des métalloïdes monoatomiques.

L'étude que nous venons de faire du chlore, du brome, de l'iode et du fluor, nous a montré que ces métalloïdes présentent de nombreuses analogies, des propriétés communes qui permettent de les ranger en un groupe très-naturel.

Nous allons résumer rapidement les relations qui lient ces éléments.

a) 1° A la température ordinaire, le chlore est gazeux, le brome liquide, l'iode solide ;

2° Les points d'ébullition s'élèvent du chlore à l'iode. En effet les points d'ébullition du chlore liquide, du brome et de l'iode sont respectivement : — 60°, 63° et 175° ;

3° Les densités augmentent également du chlore à l'iode. La densité du chlore liquide est égale à 1,33 ; celle du brome à 2,97 et celle de l'iode solide à 4,95 ;

4° Les poids atomiques de ces métalloïdes subissent la même marche ascendante. Le poids atomique du fluor est 19 ;

Digitized by Google

ceux du chlore, du brome et de l'iode sont respectivement 35,5, 80 et 127.

Si l'on prend la moyenne arithmétique des poids atomiques du chlore et de l'iode $\frac{35,5+127}{2}$, on trouve 81,2 ; soit sensiblement le poids atomique du brome.

b) Les propriétés chimiques de ces métalloïdes varient également graduellement :

1° Ils s'unissent tous à l'hydrogène, volume à volume, sans condensation et forment des *acides* énergiques HFl, HCl, HBr, HI ;

2° Ces acides sont tous gazeux. liquéfiables, extrêmement solubles dans l'eau et répandent à l'air humide d'abondantes fumées blanches ;

3° Leur stabilité va en diminuant. L'acide iodhydrique est peu stable et est décomposé par le brome et par le chlore. Cette stabilité décroissante marque le degré d'affinité de ces métalloïdes pour l'hydrogène et pour les métaux;

4° Les fluorures, chlorures, bromures et iodures sont en général isomorphes et s'unissent facilement entre eux pour donner des sels doubles (V. § 12, p. 51) ;

5° Les dérivés oxygénés du chlore, du brome et de l'iode ont également une constitution analogue ; il est facile de s'en rendre compte en jetant un coup d'œil sur le tableau suivant :

	$ClOH$	$BrOH$	IOH
Acides. . .	hypochloreux. .	hypobromeux..	hypoïodeux (mal connu).
	ClO^2H		
Acides. . .	chloreux . .	Les acides correspondants sont peu étudiés.	
	ClO^3H	BrO^3H	IO^3H
Acides. . .	chlorique. . .	bromique . .	iodique.
	ClO^4H	BrO^4H	IO^4H
Acides. . .	perchlorique. .	perbromique. .	periodique.

6° Les chlorates, bromates, iodates alcalins s'obtiennent en faisant bouillir du chlore, du brome ou de l'iode avec une base. Il se forme un mélange de deux sels, l'un oxygéné, l'autre qui ne l'est pas (iodure et iodate; bromure et bromate, etc.) ;

7° Les chlorates, bromates et iodates alcalins sont décomposés par la chaleur. Ils perdent de l'oxygène et laissent un résidu de chlorure, de bromure ou d'iodure alcalin.

Digitized by Google

Enfin ces quatre métalloïdes jouent, en général, le rôle d'éléments monoatomiques ; c'est-à-dire qu'ils ne se combinent qu'à un seul atome d'un autre élément monoatomique. Dans certains composés, toutefois, ils affectent les allures d'un élément triatomique. L'iode se montre triatomique dans le trichlorure d'iode $I'''Cl^3$ et dans l'acétate d'iode de Schützenberger, $I'''(O,C^2H^3O)^3$.

2e FAMILLE. — MÉTALLOÏDES DIATOMIQUES

§ 23. — OXYGÈNE.

Découvert par Priestley en 1774. — *Étymologie :* ὀξύς, acide, et γενναω, j'engendre. — *Poids atomique :* 16. — *Poids moléculaire :* 32.

a. État naturel ; emploi en médecine. — L'oxygène est très-répandu dans la nature. Il existe mélangé à l'azote dans l'air atmosphérique. Aussi ce gaz pénètre-t-il dans l'économie. Il se trouve, à l'état gazeux, dans les poumons et dans les gaz du tube digestif ; combiné faiblement avec l'hémoglobine dans le sang ; en dissolution dans plusieurs liquides de l'organisme.

Demarquay a employé l'oxygène à l'extérieur comme topique, pour modifier les plaies atones. On s'en est servi en inhalations chez les personnes débilitées, et dans plusieurs circonstances, on a pu, en faisant respirer de l'oxygène, ramener à la vie des personnes asphyxiées. Enfin, on a administré à l'intérieur une solution, sous pression, d'oxygène dans l'eau (*oxygenated Water*). Il ne faut pas confondre cette eau oxygénée avec l'eau oxygénée de Thénard. (V. *Eau oxygénée.*)

b. Modes de production. — Les modes de production de l'oxygène sont nombreux. Nous ne citerons que les plus importants. On obtient ce gaz :

1° *Par l'électrolyse de l'eau.* L'oxygène se rend au pôle positif (V. *Eau*) ;

Digitized by Google

2° *Par l'action de la chaleur sur c rtains protoxydes facilement décomposables en métal et en oxygène* (V. *Oxydes*). Ex. :

$$\underbrace{2\,HgO}_{\text{Oxyde de mercure.}} = \underbrace{2\,Hg}_{\text{Mercure.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}}$$

Les oxydes d'or, d'argent, de platine, de palladium, sont également décomposés par la chaleur.

3° *En chauffant un certain nombre de bioxydes.* Ainsi, par exemple, le bioxyde de manganèse, soumis à l'action de la chaleur, perd le tiers de son oxygène et se convertit en oxyde rouge de manganèse :

$$\underbrace{3\,MnO^2}_{\text{Bioxyde de manganèse.}} = \underbrace{Mn^3O^4}_{\text{Oxyde rouge de manganèse.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}}$$

Le bioxyde de baryum perd la moitié de son oxygène sous l'influence de la chaleur et est converti en protoxyde.

$$\underbrace{BaO^2}_{\text{Bioxyde de baryum.}} = \underbrace{2\,BaO}_{\text{Oxyde de baryum.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}}$$

[La baryte, ou oxyde de baryum, chauffée au rouge sombre dans un courant d'air, absorbe l'oxygène et se transforme en bioxyde qui, comme nous venons de le voir, perd cet oxygène sous l'influence d'une chaleur plus élevée (rouge vif), et l'oxyde de baryum régénéré peut servir à absorber une nouvelle quantité d'oxygène. Ces propriétés de l'oxyde et du bioxyde de baryum permettent de retirer l'oxygène de l'air atmosphérique (Boussingault). Pourtant la baryte ne peut servir indéfiniment ; elle se fritte après un certain temps et n'absorbe plus l'oxygène. Aussi ce procédé n'a-t-il pu être appliqué à la préparation de l'oxygène en grand.]

Le bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée) perd également la moitié de son oxygène sous l'influence de la chaleur.

4° *En chauffant le bioxyde de manganèse ou le bioxyde de plomb avec de l'acide sulfurique.* Dans ces conditions, ces oxydes perdent également la moitié de leur oxygène :

$$\underbrace{2\,MnO^2}_{\text{Bioxyde de manganèse.}} + \underbrace{2\,SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{2\,SO^4Mn}_{\text{Sulfate de manganèse.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}}$$

Digitized by Google

Le bioxyde de manganèse renferme toujours un peu de carbonate de manganèse. Pour que l'oxygène ne soit pas souillé par l'anhydride carbonique qui se dégagerait en même temps que l'oxygène sous l'influence de l'acide sulfurique, on laisse agir d'abord à froid cet acide sur le peroxyde de manganèse. L'anhydride carbonique se dégage alors et ne souille plus l'oxygène, qui se dégage en chauffant le mélange.

5° *Par l'action de la chaleur sur les chlorates, bromates, iodates alcalins,* qui sont transformés en chlorures, bromures, iodures, avec perte de leur oxygène :

$$\underbrace{2\,ClO^3K}_{\text{Chlorate de potassium.}} = \underbrace{2\,ClK}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{3\,O^2}_{\text{Oxygène.}}$$

L'hypochlorite de calcium perd également son oxygène sous l'influence de la chaleur. (V. § 14, p. 58.)

6° *En chauffant à une douce chaleur le bichromate de potassium avec de l'acide sulfurique :*

$$\underbrace{2\,Cr^2O^7K^2}_{\text{Bichromate de potassium.}} + \underbrace{8\,SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{2\,[(SO^4)^3Cr^2]}_{\text{Sulfate de chrome.}}$$

$$+ \underbrace{2SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{8\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{3\,O^2}_{\text{Oxygène.}}$$

Ce mode de production de l'oxygène sert souvent dans les laboratoires lorsqu'on veut faire agir l'oxygène naissant sur des substances diverses. (V. *Aldéhyde.*)

c. **Préparation.** — *On prépare l'oxygène en décomposant par la chaleur le chlorate de potassium.* (Codex.)

Ce sel fond à une température voisine du rouge, puis se décompose, comme il est dit plus haut, en oxygène et en chlorure de potassium. En même temps que se fait la décomposition d'une partie du chlorate de potassium, une autre partie de ce sel est oxydée et transformée en perchlorate par l'oxygène formé.

$$\underbrace{2\,KClO^3}_{\text{Chlorate de potassium.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,KClO^4}_{\text{Perchlorate de potassium.}}$$

Digitized by Google

Le perchlorate de potassium est moins fusible que le chlorate de potassium et ne se décompose en oxygène et chlorure de potassium qu'à une température plus élevée, voisine du point de fusion du verre. Aussi faut-il chauffer le chlorate de potassium dans une cornue de verre peu fusible, ou mieux de grès, et n'élever la température qu'avec précaution, car la réaction pourrait s'accélérer et devenir explosive.

L'opération marche d'une façon plus régulière lorsqu'on mêle au chlorate de potassium un peu de bioxyde de

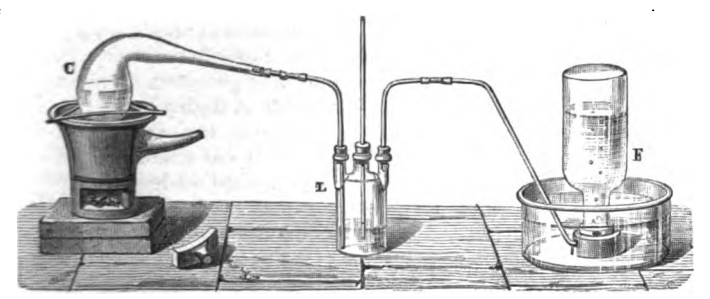


Fig. 10. — Préparation de l'oxygène.

manganèse, qui se retrouve intact après l'opération. Le bioxyde de manganèse se suroxyde en fixant l'oxygène du chlorate ; mais le composé ainsi formé est instable, perd immédiatement l'oxygène qu'il avait fixé et régénère l'oxyde primitif, qui subit une nouvelle oxydation, et ainsi de suite.

Il est bon de calciner préalablement le peroxyde de manganèse, qui peut renfermer des matières combustibles et déterminer ainsi une explosion. Il faut aussi chauffer le mélange doucement pour éviter la formation d'un peu de chlore qui souillerait l'oxygène. Du reste, on peut laver ce gaz en le faisant passer dans un flacon laveur, L (*fig.* 10) contenant de la potasse caustique.

Pour la préparation industrielle de l'oxygène, on se sert du procédé de Tessier du Motay, qui est fondé sur la décomposition, par la chaleur, du permanganate de sodium. (V. *Manganèse.*)

d. Propriétés. — 1° Physiques. — L'oxygène est un gaz

Digitized by Google

incolore, inodore, insipide, permanent Il est peu soluble dans l'eau. Sa densité est de 1,1050.

2° Chimiques. — Il se combine à tous les corps simples, le fluor excepté. Cette combinaison s'accomplit souvent avec une énergie telle qu'il en résulte un grand dégagement de chaleur et de lumière. Ainsi, par exemple, lorsqu'on introduit dans un flacon rempli d'oxygène un charbon présentant un point en ignition, il brûle avec un vif éclat et finit par disparaître complétement. Le flacon renferme, après la combustion une combinaison de carbone et d'oxygène, l'anhydride carbonique. C'est là un phénomène de *combustion vive*. Le phosphore, le soufre, le magnésium, brûlent avec un vif éclat dans l'oxygène. On dit d'une manière générale qu'il y a combustion, non-seulement lorsque l'oxygène s'unit aux différents corps, mais encore chaque fois que deux corps se combinent avec dégagement de chaleur et de lumière.

Lorsque le fer est exposé à l'air humide, il s'oxyde et se transforme peu à peu en rouille. Dans ce cas encore il y a dégagement de chaleur ; mais ce dégagement est lent, faible et n'est pas accompagné de phénomènes lumineux. C'est là une *combustion lente*. La respiration des animaux est un phénomène de combustion lente. De l'oxygène est introduit dans les poumons par l'inspiration, transporté par le sang dans les différentes parties de l'économie, où s'établissent des combustions, source de la chaleur animale, et les produits de la combustion (anhydride carbonique et eau) sont rejetés dans l'atmosphère par l'expiration.

e. Caractères. — L'oxygène se reconnaît aux caractères suivants :

1° *Il rallume une allumette présentant un point en ignition.*

2° *Il est absorbé à froid par le phosphore lorsqu'il est mêlé à un gaz étranger.* L'oxygène pur n'est pas absorbé à froid par le phosphore à la pression atmosphérique.

3° *Les solutions alcalines d'acide pyrogallique absorbent rapidement l'oxygène en devenant brunes.*

On emploie souvent ces deux moyens pour doser l'oxygène dans un mélange de gaz.

4° *Le bioxyde d'azote, lorsqu'on le fait passer dans une éprouvette remplie d'oxygène, se transforme en vapeurs rutilantes.* (Caract. dist. d'avec le protoxyde d'azote.)

L'hydrosulfite de sodium de Schützenberger (V. *Ac. hydrosulfureux*) s'empare également de l'oxygène, soit libre, soit dissous dans l'eau.

Digitized by Google

f. État allotropique [1]. **Ozone.** — On a obtenu dans certaines circonstances un oxygène jouissant de propriétés physiques et chimiques différentes de celles de l'oxygène ordinaire et auquel on a donné le nom d'ozone (d'ὄζω, je sens) à cause de l'odeur forte et désagréable qu'il possède.

Ce corps s'obtient par l'action des décharges électriques, surtout des décharges obscures, sur l'oxygène.

Il se produit également dans les oxydations lentes. Ainsi l'oxygène qui se trouve en contact avec des bâtons de phosphore se charge d'ozone. L'essence de térébenthine exposée à l'air s'oxyde lentement, en même temps qu'il se forme de l'ozone qui reste en dissolution dans l'essence.

Enfin on obtient encore de l'ozone en traitant le bioxyde de baryum par l'acide sulfurique.

Pour préparer l'ozone à l'aide du phosphore, on fait passer un courant d'air sur des bâtons de phosphore qu'on a introduits dans un tube de verre recourbé, de façon à pouvoir recueillir le gaz sur la cuve à eau. On évite ainsi le contact de l'air ozonisé avec les matières organiques (bouchons) qui détruisent l'ozone. Ce gaz ne se forme, dans ces conditions, que si la température de l'air dépasse 12°. (Blondlot.)

L'ozone est un gaz d'une odeur particulière ; il irrite vivement les muqueuses lorsqu'on le respire. On ne l'a jamais obtenu que mélangé soit à l'oxygène, soit à l'air. Il est insoluble dans l'eau ; mais se dissout dans l'essence de térébenthine qu'il oxyde lentement. Chauffé vers 250°, il se transforme en oxygène ordinaire.

L'ozone est un oxydant énergique. Il détruit rapidement la plupart des matières organiques, transforme l'azote en acide azotique, oxyde l'argent, le mercure, etc. Il oxyde également l'iodure de potassium, qu'il transforme en potasse en même temps que l'iode est mis en liberté.

$$\underbrace{4\,IK}_{\text{Iodure de potassium.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,I^2}_{\text{Iode.}} + \underbrace{4\,KOH}_{\text{Potasse.}}$$

On s'est servi de cette dernière propriété de l'ozone pour constater la présence de ce gaz.

---

[1] Allotropie (de ἀλλοτροπος, de qualité différente). Mot par lequel Berzélius a désigné les états différents que présentent certains corps simples.

Digitized by Google

En effet, si l'on imprègne un papier d'iodure de potassium et d'empois d'amidon (papier ozonoscopique) et qu'on l'expose à l'action de l'ozone, ce papier bleuira par suite de l'action de l'iode mis en liberté, sur l'amidon. Le chlore bleuit aussi le papier ozonoscopique. (V. § 10, p. 38.)

Houzeau se sert d'un papier de tournesol rouge vineux dont une des moitiés a été trempée dans de l'iodure de potassium. Sous l'influence de l'ozone, ce papier bleuit par suite de la formation de potasse. La partie du papier qui n'a pas été trempée dans l'iodure de potassium ne change pas de couleur; on ne peut donc attribuer le changement de coloration du papier à l'ammoniaque qui se trouve quelquefois dans l'air atmosphérique en petite quantité.

L'ozone oxyde la teinture de gaïac, et cette oxydation a pour résultat de communiquer à la teinture une coloration bleue. Un papier trempé dans une solution alcoolique de gaïac, est bleui par l'ozone.

La propriété qu'a l'ozone de bleuir le papier ozonoscopique, de bleuir le papier de tournesol ioduré et le papier trempé dans une solution de gaïac, sert à caractériser ce corps.

L'ozone existe dans l'atmosphère. Il peut y provenir soit de l'action de l'électricité atmosphérique sur l'oxygène de l'air, soit des oxydations qui se passent à la surface du globe.

L'ozone ne peut s'accumuler dans l'atmosphère, car il y rencontre une foule de substances oxydables qui le détruisent. Son rôle semble être considérable. C'est probablement à l'ozone qu'il faut attribuer la formation dans l'atmosphère de notables quantités de composés oxygénés de l'azote. L'ozone se trouve en plus grande quantité dans les campagnes que dans les villes. Il disparaît dans les grandes épidémies, soit que la quantité de miasmes contenus dans l'atmosphère soit trop considérable pour qu'ils soient détruits par l'ozone, soit que la disparition de l'ozone précède l'apparition des miasmes et en permette l'accumulation.

[On considère généralement aujourd'hui l'ozone comme de l'oxygène condensé dont la formule serait (O^3), c'est-à-dire que la molécule, au lieu de n'être composée que de deux atomes d'oxygène, serait composée de trois atomes, tout en occupant encore deux volumes. Plusieurs raisons militent en faveur de cette opinion : 1° lorsque de l'oxygène s'ozonise, il y a contraction du gaz; 2° lorsqu'on décompose de l'ozone par la chaleur, la transformation en oxygène ordinaire est

Digitized by Google

accompagnée d'une augmentation de volume ; 3° le protochlorure d'étain étendu absorbe l'ozone ; la disparition de deux volumes de gaz correspond dans ce cas à la fixation de 48 parties d'oxygène, c'est-à-dire de trois atomes. On trouve encore une nouvelle preuve à l'appui de cette idée dans la vitesse de diffusion de l'ozone [1].

L'antozone de Schœnbein, à qui est due la découverte de l'ozone, n'existe pas.]

g. Physiologie. 1° ORIGINE. — L'oxygène qui se trouve dans le tube digestif y pénètre avec les aliments, qui entraînent mécaniquement avec eux de l'air atmosphérique.

Quant au sang, il s'empare, en circulant dans les capillaires des alvéoles pulmonaires, d'une partie de l'oxygène de l'air que l'inspiration a introduit dans le poumon.

2° ÉTAT. — De nombreux travaux dus à Fernet, Claude Bernard, Magnus, Meyer, ont établi que l'oxygène n'était pas simplement dissous dans le sang, mais qu'il y était combiné chimiquement.

En effet : *a*) La quantité d'oxygène absorbée par du sang défibriné et privé d'air est indépendante de la pression, tant que cette pression ne varie pas dans des limites trop étendues. Si l'oxygène était simplement en dissolution dans le sang, cette quantité serait, au contraire, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la pression [2].

Les variations de pression un peu notables amènent des différences sensibles dans les quantités d'oxygène absorbées par le sang. Ces différences s'observent également, même pour de faibles variations de pression, lorsqu'on étend d'eau le sang défibriné. Le phénomène paraît donc tenir à la fois de la dissolution simple et de la combinaison chimique, obéir à la fois aux lois de l'une et de l'autre.

b) Les gaz se dissolvent d'autant plus abondamment dans les liquides, que la température est plus basse. Il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau ci-joint qui donne les coefficients de solubilité de l'oxygène aux différentes tem-

---

[1] On sait, en effet, que la vitesse de diffusion des gaz à travers des parois poreuses est en raison inverse de la racine carrée des densités.

L'hydrogène, le plus léger de tous les gaz, se diffuse le plus rapidement.

De la vitesse de diffusion d'un gaz, on peut donc déduire sa densité. Celle de l'ozone est de 1.658, c'est-à-dire les deux tiers de celle de l'air. (Soret.)

[2] On sait en effet que les gaz se dissolvent dans l'eau proportionnellement à la pression et en raison inverse de la température.

Digitized by Google

pératures, pour voir combien cette solubilité diminue rapidement quand la température augmente.

SOLUBILITÉ DE L'OXYGÈNE DANS L'EAU.

0,041 à 0° ; 0,032 à 10° ; 0,028 à 20°.

Contrairement à ce qui devrait arriver si l'oxygène était en simple dissolution dans le sang, ce liquide fixe le maximum d'oxygène à la température de 40° à 45°. Au-dessus de cette température, il se passe des phénomènes d'oxydation.

c) Nous avons vu que l'acide pyrogallique en solution alcaline absorbe facilement l'oxygène. Si donc ce gaz était en simple solution dans le sang, l'acide pyrogallique devrait le lui enlever. Il n'en est rien, et l'acide pyrogallique injecté dans le sang d'un animal passe inaltéré dans les urines.

Est-ce le plasma sanguin ou le globule qui jouit de cette propriété de fixer l'oxygène ? Cette question a été résolue par Fernet, qui a trouvé que le sang défibriné (mélange de globules et de sérum) absorbait 5 fois plus d'oxygène, à la pression atmosphérique, que le sérum. Et comme la pression de l'oxygène dans l'air n'est que le $\frac{1}{5}$ de la pression atmosphérique, le sérum sanguin ne dissoudra que le $\frac{1}{5}$ de l'oxygène qu'il dissout lorsqu'il est en contact avec une atmosphère d'oxygène pur. Le volume d'oxygène fixé par les globules est donc près de 25 fois égal au volume qui est dissous dans le sérum.

C'est à cette propriété du globule sanguin que l'homme et les animaux doivent d'absorber, à très-peu près, la même quantité d'oxygène sur le sommet des montagnes et dans les plaines ; qu'un animal placé dans un espace confiné, en absorbe, avant de périr, la presque totalité de l'oxygène.

Quant à l'élément du globule sanguin lui-même qui fixe l'oxygène, il résulte des expériences de Hoppe-Seyler que cet élément est l'hémoglobine qui, même en dehors de l'organisme, conserve cette propriété. (V. *Hémoglobine.*)

Enfin, on s'est préoccupé de savoir si l'oxygène se trouve dans le sang à l'état d'ozone. En effet, la combinaison de l'oxygène avec l'hémoglobine ne peut être comparée aux combinaisons ordinaires ; elle est instable, et le vide suffit pour enlever à la température d'environ 40° tout l'oxygène au sang. Un courant d'oxyde de carbone déplace de même

Digitized by Google

l'oxygène du globule sanguin. D'autre part, cet oxygène jouit d'un pouvoir oxydant considérable, puisque ces oxydations se passent dans l'organisme à une température où l'oxygène ordinaire se trouve à peu près inactif. On est donc porté à comparer l'état de l'oxygène dans le globule sanguin, à celui de ce gaz dans l'essence de térébenthine oxygénée, par exemple.

Une expérience intéressante semble confirmer cette manière de voir. Si l'on dépose quelques gouttes de sang sur du papier imprégné de teinture de gaïac, il se forme une auréole bleue. Or, on sait que l'ozone bleuit la teinture de gaïac. (V. *Ib.*, f.) L'essence de térébenthine aérée bleuit également la teinture de gaïac. Cette action ne se produit pas avec l'essence fraîchement distillée ; mais elle a lieu aussitôt qu'on y ajoute quelques globules ou un peu d'hémoglobine.

Toutefois, il importe d'ajouter qu'on n'a jamais pu extraire d'ozone du sang.

En résumé, *l'oxygène se trouve en faible proportion à l'état de dissolution dans le sang ; la majeure partie de ce gaz est combinée faiblement à l'hémoglobine du globule sanguin, peut-être à l'état d'ozone.*

3° Élimination. — Les globules sanguins transportent l'oxygène absorbé par eux, dans l'intimité des tissus, et là, perdent cet élément qui se porte sur les matières oxydables. Il se passe donc, dans l'intimité des tissus, des phénomènes de combustion, source de la chaleur animale, et l'oxygène absorbé disparaît, en même temps qu'il se forme des produits d'oxydation dont les derniers termes (urée, anhydride carbonique et eau) sont destinés à être éliminés. Les diverses substances (graisses, matières albuminoïdes) qui subissent l'oxydation lente dans l'organisme ne sont oxydées que par degrés et non pas brusquement, et l'on trouve dans l'économie et dans les excrétions, une série de produits intermédiaires que nous étudierons plus loin.

Une expérience très-curieuse de Schützenberger fait voir cette propriété spéciale qu'ont les cellules vivantes de déterminer le passage par diffusion, au travers des parois des capillaires, de l'oxygène des globules sanguins aux cellules des organes. Si l'on fait circuler du sang artériel rouge dans des canaux en baudruche, plongés dans du sérum tenant en suspension des globules de levûre de bière, on constate que ce sang est désoxygéné à la sortie des canaux de baudruche,

Digitized by Google

qu'il est devenu noir comme le sang veineux, et que, comme lui, il jouit de la propriété de redevenir rouge sous l'influence de l'oxygène. Le sang reste, au contraire, rouge et oxygéné si les canaux de baudruche sont immergés dans du sérum ne renfermant pas de globules de levûre de bière.

b. Action sur l'économie. — Si les animaux et les végétaux ont tous besoin d'oxygène pour vivre, il est pourtant certains organismes inférieurs pour lesquels l'oxygène libre est un violent poison. Ces organismes vivent aux dépens d'oxygène combiné [1].

Quand les animaux vivent dans de l'air comprimé ou dilaté, les phénomènes de la respiration ne changent presque pas, tant que les variations de pression ne dépassent pas 10 ou 15 centimètres de mercure.

Lorsque les diminutions de pression dépassent ces limites, les animaux éprouvent une gêne croissante et périssent lorsque la raréfaction de l'oxygène est telle, que le produit de la proportion centésimale de ce gaz par la pression, exprimée en atmosphères, s'abaisse au-dessous de 3,5, quelle que soit la pression totale. Ainsi, des moineaux périssent rapidement dans l'air atmosphérique à 17 centimètres de pression, alors que la proportion d'oxygène atteint encore 19,6 p. 100. Dans une atmosphère plus riche en oxygène que l'air ordinaire, la pression peut diminuer encore sans inconvénient. Des oiseaux vivent sous une pression de 8 centimètres cubes dans de l'oxygène pur. La pression barométrique n'a donc que peu d'influence, et il ne faut considérer que la pression partielle de l'oxygène dans le mélange gazeux.

Lorsque la pression de l'oxygène augmente, les animaux sont pris de convulsions et périssent empoisonnés par l'oxygène. Cet empoisonnement a lieu dès que le produit de la proportion centésimale de l'oxygène par la pression atteint 350. Cela arrive dans l'air comprimé à 17 atmosphères. En effet, $21 \times 17 = 357$. Et dans une atmosphère d'oxygène pur comprimé à 3,5 atmosphères : $100 \times 3,5 = 350$ [2].

---

[1] Pasteur. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXIV, p. 620.
[2] Ces intéressants résultats sont dus aux travaux de P. Bert.

Digitized by Google

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 24. — Eau.

H^2O

Poids moléculaire : 18.

a. Composition. — L'eau, si abondamment répandue sur la surface de la terre, a longtemps été considérée comme un corps simple. De nombreuses expériences ont été faites pour déterminer la composition de l'eau, et de ces expériences on a pu conclure que l'eau est un corps composé d'oxygène et d'hydrogène et que ces deux éléments se combinent dans le rapport de 1 vol. d'oxygène pour 2 vol. d'hydrogène en formant de l'eau. Or nous savons que volumes égaux d'oxygène et d'hydrogène renferment même nombre d'atomes de ces deux gaz (V. § 4, p. 13). L'eau est donc formée de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène, et comme les poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène sont 1 et 16, l'eau renferme en poids 2 parties d'hydrogène pour 16 parties d'oxygène. Le rapport de ces deux éléments est donc $\frac{1}{8}$.

Cette composition de l'eau a été démontrée par analyse et par synthèse.

1° Analyse. — *a*) On sait que si l'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur du fer porté au rouge dans un tube de porcelaine, il se dégage de l'hydrogène en même temps qu'il se forme de l'oxyde magnétique de fer. Cette expérience prouve que l'eau est composée d'oxygène et d'hydrogène et a permis à Lavoisier d'établir assez exactement la composition quantitative de ce liquide. en déterminant la quantité d'eau décomposée et la quantité d'oxyde de fer formée.

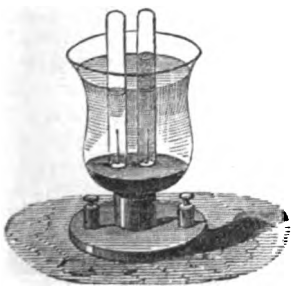


Fig. 11. — Électrolyse de l'eau.

b) Lorsqu'on soumet l'eau à l'action d'un courant électrique, elle est décomposée en

Digitized by Google

oxygène qui se dégage au pôle positif, et en hydrogène qui se rend au pôle négatif. Pour faire l'expérience, on introduit dans un vase dont le fond est traversé par deux fils de platine (*fig.* 11), de l'eau acidulée (l'eau pure s'opposerait au passage du courant). Les deux fils sont recouverts de deux petits tubes gradués et remplis d'eau et mis en communication avec les deux pôles d'une pile. Aussitôt que le courant est établi, il se forme sur les fils de platine des bulles de gaz qui s'élèvent dans les cloches. On constate alors que les deux gaz qui se sont dégagés sont de l'hydrogène et de l'oxygène et que le volume du premier est deux fois plus grand que celui du second.

2° Synthèse. — *a*) L'hydrogène et l'oxygène se combinent sous l'influence de l'étincelle électrique, pour donner naissance à de l'eau. L'expérience se fait dans un appareil connu sous le nom d'*eudiomètre*. L'eudiomètre le plus simple consiste en un tube de verre résistant, gradué et traversé à sa partie supérieure par deux fils de platine, dont les extrémités intérieures sont très-rapprochées l'une de l'autre. On remplit cet appareil de mercure, puis on y fait arriver volumes égaux d'hydrogène et d'oxygène et l'on provoque la combinaison en faisant éclater l'étincelle électrique dans l'eudiomètre. On constate alors que l'hydrogène a disparu, qu'il reste de l'oxygène et que pour deux volumes d'hydrogène il y a eu un volume d'oxygène employé pour former de l'eau.

b) Le procédé de synthèse de l'eau de Dumas qui a donné les résultats les plus exacts sur la composition de ce corps est fondé sur le fait suivant : L'oxyde de cuivre, qui est indécomposable par la chaleur seule, est réduit au rouge par un courant d'hydrogène. L'oxygène de l'oxyde de cuivre s'unit à l'hydrogène pour former de l'eau et il reste du cuivre métallique :

$$Cu^2O + H^2 = H^2O + Cu.$$

L'appareil de Dumas se compose de trois parties. La première est destinée à la préparation et à la purification de l'hydrogène. Ce gaz se dégage dans un flacon renfermant du zinc et dans lequel on verse, de temps en temps, de l'acide sulfurique étendu, puis traverse une série de tubes en *u* où il se débarrasse de ses impuretés et se dessèche parfaitement (V. § 9, p. 32). La deuxième partie est destinée

Digitized by Google

à la formation de l'eau. Elle se compose d'un ballon en verre peu fusible, à deux tubulures. Ce ballon contient l'oxyde de cuivre sec. L'hydrogène entre dans le ballon par l'une des tubulures; la seconde est en communication avec la troisième partie, destinée à recueillir l'eau formée, qui se compose d'un deuxième ballon plus petit, auquel fait suite une seconde série de tubes en *u* renfermant, les uns du chlorure de calcium, les autres de la ponce sulfurique ou de l'anhydride phosphorique. Le dernier tube ne doit pas changer de poids durant toute l'opération. Il sert de *témoin* et montre que toute l'eau a été absorbée dans les tubes qui précèdent.

L'appareil ainsi disposé est rempli d'hydrogène, puis on chauffe le ballon renfermant l'oxyde de cuivre. Il se forme de l'eau qui se condense dans le deuxième ballon et les dernières traces d'eau sont retenues par les substances desséchantes contenues dans les tubes en *u*.

Pour déterminer la composition de l'eau, on pèse le ballon renfermant l'oxyde de cuivre avant et après l'opération. La perte de poids indique la quantité d'oxygène qui a été employée à produire de l'eau. On pèse également, avant et après l'opération, le deuxième ballon et les tubes dessiccateurs, et l'augmentation de poids, résultant de la condensation de l'eau, donne le poids de l'eau formée. On connaît donc la quantité d'oxygène qui entre dans la composition d'une quantité également connue d'eau. La quantité d'hydrogène s'obtient alors par simple différence.

b. Impuretés et purification. — Les eaux que l'on rencontre dans la nature ne sont jamais pures. L'eau de pluie (*eau météorique*) est souillée par des traces de sels minéraux, par de l'ammoniaque, de l'acide carbonique enlevés à l'air qu'elle traverse. Les eaux *telluriques* (on nomme ainsi les eaux qui coulent sur la surface de la terre) sont encore plus impures et ces impuretés varient suivant la nature des terrains que l'eau a traversés.

On reconnaît dans les eaux la présence de l'*acide carbonique* à l'aide de l'eau de chaux, qui les précipite en blanc (carbonate de calcium).

L'azotate d'argent donne un précipité blanc dans les eaux qui renferment des *chlorures*. (V. § 12, p. 51.)

La présence des *sulfates* se décèle par le chlorure de baryum. (V. *Sulfates*.)

Si l'eau renferme de la *chaux*, l'oxalate d'ammoniaque y

Digitized by Google

détermine un précipité blanc d'oxalate de calcium. (V. *Calcium.*)

L'*ammoniaque* se décèle à l'aide du réactif de Nessler. (V. *Ammoniaque.*)

Enfin les eaux qui renferment des *matières organiques* réduisent les sels d'or [1] et décolorent une solution de permanganate de potassium [1] lorsqu'elles sont acidulées par un peu d'acide sulfurique.

Pour avoir de l'eau parfaitement pure, il faut soumettre les eaux naturelles à la distillation, en ayant soin : 1° de rejeter les premières parties qui se condensent et qui renferment souvent de l'acide carbonique ou de l'ammoniaque ; 2° d'ajouter à l'eau que l'on distille de la chaux pour retenir un peu d'acide chlorhydrique, qui se forme souvent vers la fin de l'opération par la décomposition du chlorure de magnésium, en présence de l'eau (V. § 12, p. 51); 3° d'arrêter la distillation lorsque les trois quarts environ de l'eau soumise à la distillation se sont condensés dans le récipient.

L'*eau distillée* doit ne laisser aucun résidu lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine, et n'agir sur aucun des réactifs cités plus haut.

c. Propriétés. 1° Physiques. — *a*) L'eau est, à la température ordinaire, un liquide incolore lorsqu'on le voit en petite quantité, inodore, insipide. Sous une grande épaisseur, l'eau est d'un beau bleu. La teinte verte de l'eau des rivières tient à des substances étrangères tenues en suspension.

b) La densité de l'eau offre un maximum à la température de 4° et ce maximum de densité est choisi comme unité, à laquelle on rapporte la densité des autres corps solides et liquides. L'eau occupe, en effet, pour un même poids, le plus petit volume possible à 4°. Elle présente ce phénomène remarquable de subir une contraction régulière lorsqu'on abaisse sa température et cela jusqu'à 4°, mais de se dilater si l'abaissement de température descend au-dessous. C'est là une anomalie, les corps se contractant d'autant plus qu'ils sont soumis à un abaissement plus grand de température. La dilatation de l'eau refroidie au-dessous de 4° est lente d'abord.

c) A 0°, l'eau se solidifie et se transforme en glace en se

[1] Corps réductibles.

Digitized by Google

dilatant brusquement. La densité de l'eau étant 1, celle de la glace n'est que 0,94. Aussi la glace reste-t-elle à la surface supérieure des fleuves et des rivières pendant les froids de l'hiver. Elle s'oppose dès lors au refroidissement des couches inférieures, la température de celles-ci ne descend guère au-dessous de 4°. L'écoulement des eaux peut donc continuer sous la couche de glace et les animaux aquatiques peuvent continuer à vivre, car ils supportent facilement cette température. La dilatation de la glace se fait avec une telle énergie, que lorsqu'on soumet au froid des vases fermés et remplis d'eau, ils sont infailliblement brisés. Les bombes les plus épaisses ne résistent pas à cette expansion.

Lorsque l'eau est purgée d'air et soustraite à l'agitation, sa température peut descendre jusqu'à — 10° sans que la congélation ait lieu. Ce phénomène est connu sous le nom de *surfusion*. Le plus léger ébranlement détermine alors la prise en masse et le thermomètre plongé dans le liquide indique que la température est en même temps remontée à 0°.

La glace fond toujours à 0°, et d'après les lois connues de la fusion des corps, la température ne change pas pendant tout le temps de cette fusion. Aussi a-t-on choisi le point de fusion de la glace comme un des points fixes de l'échelle thermométrique. C'est le point 0° des thermomètres centigrade et Réaumur.

La chaleur latente de fusion de la glace est égale à 79 calories ; c'est-à-dire que, pour transformer 1 kilogr. de glace à 0° en eau également à 0°, il faut une quantité de chaleur qui suffirait pour élever 1 kilogr. d'eau de 0° à 79°. C'est parce que la glace absorbe ainsi la chaleur pour passer de l'état solide à l'état liquide, que la température reste constante pendant toute la durée de la fusion, quelle que soit l'élévation de température du milieu ambiant.

La glace est formée par un enchevêtrement de cristaux qui sont des prismes à 6 pans. La congélation est une véritable cristallisation. La neige se présente souvent sous forme d'étoiles à 6 rayons fort belles.

La présence de sels en dissolution dans l'eau retarde la congélation de ce liquide, et lorsqu'elle a lieu, l'eau cristallise en se débarrassant des sels qui restent dans les eaux mères. Aussi les eaux provenant de la fusion de la neige ou de la glace sont-elles très-peu chargées en sels.

d) L'eau entre en ébullition à 100° à la pression de 760 millim. La chaleur latente de vaporisation de l'eau est de

Digitized by Google

537 calories, c'est-à-dire que pour convertir 1 kilogr. d'eau à 100° en vapeur à la même température, il faut une quantité de chaleur qui suffirait pour élever 537 kilogr. d'eau de 0 à 1° (1). Pendant tout le temps que dure l'ébullition, la température du liquide reste la même, quelle que soit la température à laquelle ce liquide est soumis. C'est là une des lois de l'ébullition des liquides; toute la chaleur empruntée au milieu ambiant étant employée par le corps à changer d'état. Aussi a-t-on choisi la température à laquelle a lieu l'ébullition de l'eau pour second point fixe des échelles thermométriques. C'est le point 100 du thermomètre centigrade.

L'ébullition d'un liquide a lieu lorsque la force élastique de la vapeur égale la pression atmosphérique. Aussi la température à laquelle a lieu l'ébullition de l'eau augmente ou diminue avec la pression. A 2 atmosphères de pression, l'eau n'entre en ébullition qu'à 120°; dans le vide, l'ébullition a lieu à 20°

Lorsque l'eau tient des sels en dissolution, la température à laquelle a lieu l'ébullition s'élève considérablement. Une dissolution saturée de chlorure de calcium ne bout qu'à 179° environ.

Quoique l'eau n'entre en ébullition qu'à 100°, elle émet des vapeurs à toutes les températures. La glace elle-même se vaporise sensiblement.

e) De tous les liquides, l'eau est celui qui possède la chaleur spécifique la plus considérable. On a choisi cette chaleur spécifique pour unité (calorie). Il faut donc pour élever ou abaisser la température de l'eau une grande quantité de chaleur. Aussi les grandes masses d'eau servent-elles de régulateur très-puissant des températures d'une contrée.

f) L'eau est le dissolvant par excellence (2). La plupart des sels, un grand nombre de liquides, tous les gaz sont plus ou moins solubles dans l'eau. Lorsqu'un corps solide se dissout dans l'eau, il passe lui-même à l'état liquide et le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide est accompagné d'une absorption de chaleur. Nous avons vu que 1 ki-

---

(1) On appelle *calorie* la quantité de chaleur qu'il faut pour élever 1 kilogr. d'eau de 0 à 1 degré.

(2) L'eau ne dissout pas les corps gras et en général les substances riches en hydrogène et en charbon.

Digitized by Google

logr. de glace en passant à l'état liquide absorbait 79 calories. Aussi, en général, la dissolution d'un corps solide dans l'eau est-elle accompagnée d'un abaissement de température. Certains sels, notamment l'azotate d'ammonium, déterminent en se dissolvant dans l'eau un abaissement considérable de température. Le froid produit est plus intense encore lorsqu'on mélange ces sels avec de la glace pulvérisée ou de la neige. Tous ces mélanges sont connus sous le nom de *mélanges réfrigérants*. Les plus fréquemment employés sont : l'azotate d'ammonium et l'eau et le mélange de neige et de sel marin. Ce dernier produit un abaissement de température qui peut aller jusqu'à — 17°.

Souvent le corps que l'on veut dissoudre dans l'eau exerce une action chimique sur ce liquide. Dans ce cas, il se fait une élévation de température qui compense le refroidissement produit par le passage du corps de l'état solide à l'état liquide. Souvent même cette élévation de température est très-considérable et la dissolution est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Les lois de la dissolution des corps solides et liquides sont encore mal connues. Ces lois sont les suivantes :

1° *La quantité d'un corps que l'eau peut dissoudre est presque toujours limitée. Elle est toujours la même à la même température.*

2° *Un liquide saturé d'un corps peut en dissoudre un autre.*

3° *En général la solubilité des corps augmente avec la température.*

Cette dernière loi subit des exceptions relativement nombreuses. Le chlorure de sodium, par exemple, se dissout dans l'eau, à peu de chose près, dans la même proportion, quelle que soit la température. La solubilité du sulfate de sodium dans l'eau va en augmentant jusqu'à + 33° ; elle diminue à mesure que la température s'élève au-dessus de 33°. Le sulfate de sodium présente donc son maximum de solubilité à 33°. La chaux, le citrate et le butyrate de baryum sont beaucoup moins solubles à chaud qu'à froid et les solutions saturées de ces corps se troublent par l'ébullition.

Lorsqu'un gaz se dissout dans l'eau, il passe de l'état gazeux à l'état liquide et abandonne alors toute la chaleur que le liquide absorbe pour passer à l'état gazeux. La dissolution d'un gaz dans l'eau est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Digitized by Google

Les gaz se dissolvent dans l'eau proportionnellement à la pression et en raison inverse de la température. L'abaissement de la température de l'eau favorise donc la dissolution des gaz. C'est l'inverse de ce qui a lieu pour la dissolution des solides.

Enfin, l'eau en contact d'une atmosphère formée de plusieurs gaz, dissout chacun d'eux comme s'il était seul avec la pression qu'il possède dans le mélange.

2° Chimiques. — L'eau est décomposée sous l'influence de l'électricité en hydrogène et en oxygène. (V. p. 87.) La même décomposition a lieu sous l'influence de la chaleur. Vers 1200°, l'eau se *dissocie,* comme l'a démontré Deville, se scinde en hydrogène et en oxygène.

Un grand nombre de corps simples décomposent l'eau. Les uns (chlore, brome) s'emparent de l'hydrogène et mettent l'oxygène en liberté.

$$2\,H^2O + 2\,Cl^2 = 4\,ClH + O^2.$$

Les autres (charbon) s'emparent de l'oxygène et mettent l'hydrogène en liberté.

$$\underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C}_{\text{Carbone.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{2\,H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

La décomposition de l'eau sous l'influence du charbon a lieu lorsqu'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur du charbon chauffé au rouge. L'anhydride carbonique se trouvant en présence d'un excès de charbon, il se produit par une réaction secondaire de l'oxyde de carbone. (V. *Oxyde de carbone.*)

La plupart des métaux décomposent ainsi l'eau. Les uns opèrent cette décomposition déjà à froid (potassium, sodium) ; d'autres à 100° ou à une température plus élevée encore. Un petit nombre seulement de métaux ne décomposent pas l'eau. (V. *Métaux.*)

Les anhydrides acides et les anhydrides basiques décomposent également l'eau, mais en fixant tous ses éléments.

$$\underbrace{S\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle O}_{\text{Anhydride sulfurique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{S\left\langle\begin{matrix}O-OH\\O-OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide sulfurique.}}$$

$$\underbrace{BaO}_{\text{Oxyde de baryum.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{BaO^2H^2}_{\text{Hydrate de baryum.}}$$

Digitized by Google

On le voit, les oxydes acides et les oxydes basiques donnent, en fixant de l'eau, des acides et des hydrates basiques.

Enfin, il existe des composés où la molécule d'eau existe réellement à l'état d'eau. Certaines molécules saturées peuvent s'unir à d'autres molécules également saturées. Kékulé appelle ces combinaisons *combinaisons moléculaires*, pour les distinguer des *combinaisons atomiques* formées par la réunion des atomes. Nous avons déjà vu que certains chlorures s'unissaient entre eux. Le chlorure de platine, par exemple, s'unit au chlorure de potassium et forme une combinaison ($Pt\,Cl^4 + 2\,KCl$) qui peut être considérée comme formée par l'union de deux molécules saturées et distinctes. Les lois des combinaisons moléculaires ne sont pas encore connues. Elles diffèrent certainement des lois des combinaisons atomiques.

Un grand nombre de sels forment ainsi avec l'eau des combinaisons moléculaires qui cristallisent parfaitement. Le sulfate de calcium cristallise avec deux molécules d'eau, le sulfate de sodium avec dix, le sulfate de cuivre avec cinq, le sulfate de magnésium avec sept molécules d'eau. L'eau ainsi unie à une molécule, détermine souvent la forme cristalline du composé. On la désigne sous le nom d'eau de *cristallisation*.

Cette eau est retenue par les molécules auxquelles elle s'ajoute avec une énergie différente.

Le sulfate de cuivre cristallisé reste inaltéré à l'air dans les circonstances ordinaires; il perd en partie son eau de cristallisation dans une atmosphère complétement desséchée. Le carbonate de sodium qui cristallise avec dix molécules d'eau, en perd cinq dans une atmosphère moyennement sèche en tombant en poudre. Les sels qui perdent facilement partie ou totalité de leur eau de cristallisation à la température ordinaire et par simple exposition à l'air, sont dits *efflorescents*.

D'autres sels reprennent leur eau de cristallisation très-facilement. Le plâtre sec, par exemple, en contact avec de l'eau, s'empare de deux molécules de ce corps et produit une masse solide de sulfate de calcium hydraté. Beaucoup de sels absorbent l'humidité de l'air en quantité indéterminée et s'y dissolvent. Ils sont dits *déliquescents*. Ex. : carbonate de potassium, chlorure de calcium, acide sulfurique, potasse.

d. Eaux potables et médicinales. — On a divisé les eaux

Digitized by Google

telluriques en eaux potables et en eaux non potables, suivant qu'elles sont ou non propres à la boisson.

Parmi les premières il faut ranger les eaux de pluie, les eaux de rivières, les eaux de sources et les eaux de puits; les secondes comprennent les eaux de mer et les eaux minérales.

a) Les expériences de Chossat et celles de Boussingault ont démontré que les substances salines contenues dans l'eau sont absorbées et assimilées. En nourrissant un jeune animal avec des aliments dans lesquels la chaux a été soigneusement dosée, on constate que la quantité de chaux fixée dans le squelette de l'animal dépasse dans de fortes proportions celle qui a été fournie par les aliments. L'excédant de chaux fixée par l'animal n'a pu lui être fourni que par l'eau.

Du reste, on sait que les habitants de certaines montagnes qui boivent de l'eau provenant de la fonte des neiges et par conséquent peu riche en sels, sont souvent frappés d'arrêt de développement ou atteints de certaines maladies endémiques.

Les eaux potables doivent renfermer les éléments minéraux qui entrent dans la composition des liquides de l'économie et que les aliments ne renferment pas en quantité suffisante. Les substances inutiles à l'économie sont souvent nuisibles à la santé lorsqu'elles sont contenues dans les eaux qui servent à la boisson.

Les sels que doivent renfermer les eaux potables sont : les bicarbonates de calcium et de magnésium, des fluorures en petite quantité, des chlorures et un peu de silice. Les sulfates sont inutiles, souvent même nuisibles. Les eaux recherchées comme eaux potables renferment les sels que nous venons d'indiquer.

Les caractères d'une bonne eau sont (d'après l'*Annuaire des eaux de France*) les suivants :

1° *L'eau doit être fraîche, limpide, sans odeur.*

La température de l'eau doit être de 8° à 15°. Une eau qui est trouble ou qui possède une odeur désagréable contient, en général, des matières organiques en suspension ou en putréfaction et doit être rejetée. La quantité de matières organiques dans une eau ne doit pas dépasser la proportion de 1 milligramme par litre. Les matières anormales en décomposition et les êtres organisés, visibles au microscope, sont surtout dangereux pour la santé.

Digitized by Google

2° *La saveur doit être faible, ni fade, ni salée, ni douceâtre.*

L'eau distillée et les eaux qui renferment peu de sels sont fades et désagréables au goût.

3° *Elle doit renfermer de l'air en dissolution.*

Les eaux qui ne renferment pas de gaz en dissolution sont fades et indigestes. Une eau doit renfermer de 30 à 80 centimètres cubes de gaz par litre. Les gaz en dissolution dans l'eau n'ont pas la composition de l'air atmosphérique. Ils sont plus riches en acide carbonique (8-10 p. 100) qui possède un coefficient de solubilité plus élevé que ceux de l'azote et de l'oxygène.

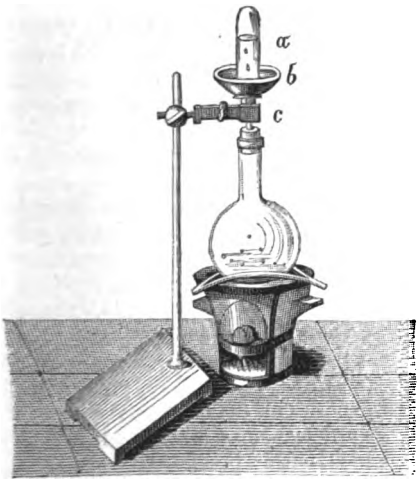


Fig. 12. — Extraction des gaz de l'eau [1].

On constate la présence de gaz en dissolution dans l'eau, en chauffant un ballon plein d'eau et fermé par un bouchon que traverse un tube à dégagement également plein d'eau. On recueille sur la cuve à mercure les gaz qui se dégagent au fur et à mesure que la température de l'eau s'élève. Le dispositif indiqué dans la figure 12 permet de recueillir plus facilement les gaz de l'eau (Blondlot). Il faut faire bouillir le liquide pendant quelques instants pour qu'il ne reste plus de gaz en dissolution dans l'eau.

4° *Elle doit dissoudre le savon sans former de grumeaux et bien cuire les légumes.*

Nous avons vu qu'une bonne eau potable devait renfermer des sels. La quantité des matières salines peut varier

[1] *a*, éprouvette pour recueillir les gaz ; *b*, tronc de cône en bois. L'ouverture inférieure est fermée par un bouchon qui donne passage au tube *c*. Celui-ci met le ballon en communication avec l'éprouvette et livre passage aux gaz.

Digitized by Google

de 0gr,15 à 0gr,50 par litre. Mais une eau trop riche en substances salines devient indigeste et impropre aux usages domestiques. Les eaux qui renferment trop de sels calcaires dissolvent mal le savon. Le savon en effet est un mélange de plusieurs sels de sodium à acides organiques (palmitique, stéarique, etc.), et les sels de calcium de ces acides sont insolubles. (V. *Savons.*) On comprend donc pourquoi une eau riche en sels calcaires forme des grumeaux lorsqu'on veut y dissoudre du savon. Ces eaux cuisent aussi mal les légumes, la chaux se combinant avec la légumine des haricots ou autres légumes secs et ce composé calcaire ne se ramollissant pas par la cuisson.

Les eaux où dominent les carbonates calcaires sont dites *lourdes* ou *crues;* elles sont dites *salées,* si ce sont les chlorures qui sont en excès; *séléniteuses,* si c'est le sulfate de calcium.

Certaines eaux riches en anhydride carbonique dissolvent en traversant des terrains calcaires des quantités considérables de carbonate de calcium. Ce sel, insoluble dans l'eau, est soluble dans une dissolution aqueuse d'anhydride carbonique. Des eaux tenant ainsi en dissolution, à la faveur de l'anhydride carbonique, de notables proportions de carbonate de calcium, se troublent par l'ébullition qui chasse l'acide carbonique. Ce gaz se dégage aussi à l'air libre et alors le carbonate de chaux se dépose sur les objets plongés dans l'eau; d'où le nom d'*incrustantes* donné à ces eaux. Lorsque ces eaux filtrent à travers la paroi supérieure d'une voûte, elles y déposent leur carbonate de calcium. Le phénomène continuant pendant de longues périodes d'années, il se forme, à la partie supérieure des grottes, des masses de carbonate de calcium, qui affectent la forme de pyramides et portent le nom de *stalactites.* Une partie de l'eau tombant sur le sol y produit des masses analogues, les *stalagmites.* Il arrive fréquemment que les stalactites et les stalagmites finissent par se réunir et forment ainsi, dans les grottes, de véritables colonnes de carbonate de calcium.

b) Les eaux très-riches en matériaux minéraux, *eaux minérales,* constituent un ordre important de médicaments.

On a divisé les eaux minérales en sept classes.

1° *Eaux acidulées.* L'acide carbonique y prédomine. Elles font effervescence à l'air et renferment encore des chlorures alcalins, des carbonates alcalins. Quelquefois elles renferment aussi du fer; elles rentrent alors dans la classe des

Digitized by Google

eaux ferrugineuses. Ex. : eau de Seltz (Nassau), de Soultzmatt (Alsace), de Condillac.

2° *Eaux alcalines.* Les carbonates acides alcalins et alcalino-terreux y prédominent. (Vichy, Ems, Vals.)

3° *Eaux chlorurées.* Prédominance des chlorures, notamment du chlorure de sodium. Elles renferment en outre des chlorures de potassium, de calcium, de magnésium. Elles peuvent être chaudes ou froides. [Niederbronn, Balaruc, Kreuznach.]

4° *Eaux sulfatées.* Ces eaux sont riches en sulfates. Elles sont *sulfatées sodiques* (Carlsbad) ou *sulfatées magnésiennes* (Epsom, Sedlitz, Pullna), suivant que le sulfate de sodium ou le sulfate de magnésium y prédomine. Ces eaux sont purgatives.

5° *Eaux sulfureuses.* Elles sont caractérisées par la présence des sulfures alcalins ou de l'hydrogène sulfuré. Ces dernières sont froides; les premières sont presque toujours thermales. (Eaux d'Enghien, de Bagnères, de Cauterets, de Luchon, etc.)

6° *Eaux ferrugineuses.* Le fer à l'état de carbonate dissous dans l'acide carbonique ou à l'état de crénate de fer (l'acide crénique est un acide organique mal étudié) caractérise ces eaux. (Spa, Orezza, Bussang.)

7° *Bromurées et iodurées.* Ces eaux renferment des bromures et iodures alcalins. (Kreuznach, Salins.)

L'eau de mer renferme de 32 à 38 grammes de sels par litre. Le chlorure de sodium y domine. On y trouve en outre des sulfates, bromures, iodures alcalins, des sels de magnésium, de calcium, etc.

§ 25. — Eau oxygénée.

$$H^2O^2 = \begin{cases} H-O \\ H-O \end{cases}.$$

Découverte par Thénard. — *Synonymie :* Peroxyde d'hydrogène. — *Poids moléculaire :* 34.

a. État naturel. — L'eau oxygénée paraît exister en petite quantité dans l'air atmosphérique après les orages. Elle se forme dans un grand nombre d'oxydations lentes qui ont lieu en présence de l'eau. Enfin, d'après Schœnbein, on en trouve quelquefois des traces dans l'urine.

Digitized by Google

les métaux. L'hydrogène est mis en liberté et le métal prend la place de l'hydrogène.

Ce procédé ne sert pas, en pratique, à la préparation des oxydes. On prépare toutefois un oxyde de fer, l'éthiops martial, en exposant au contact de l'air, de la limaille de fer très-fine arrosée d'eau de manière à obtenir une pâte.

4° *Les oxydes et hydrates insolubles s'obtiennent en précipitant par de la potasse, de la soude, de l'ammoniaque ou de la chaux (hydrates métalliques solubles), une dissolution d'un sel du métal dont on veut l'oxyde.*

Ex : hydrate ferrique, oxyde mercurique (Codex).

Les oxydes étant presque tous insolubles, on peut en préparer un grand nombre par ce procédé.

Dans quelques cas, l'eau bouillante se comporte vis-à-vis des solutions métalliques comme les hydrates solubles. Ex. :

$$\underbrace{Bi(AzO^3)^3}_{\text{Azotate de bismuth.}} + \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3\,AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} + \underbrace{BiO^3H^3}_{\text{Hydrate bismuthique.}}$$

Les sels d'antimoine sont aussi décomposés par l'eau.

5° *Les hydrates de sodium et de potassium s'obtiennent en traitant par la chaux une dissolution des carbonates de ces métaux.*

$$CO^3Na^2 + CaO^2H^2 = CO^3Ca + 2\,NaOH$$

Il se précipite du carbonate de calcium insoluble.

Les hydrates de calcium, de baryum et de strontium se préparent en soumettant à l'action de l'eau les oxydes anhydres de ces métaux.

$$CaO + H^2O = CaO^2H^2.$$

c. Propriétés. 1° Physiques. — Les oxydes sont des corps solides, en général opaques. La plupart sont colorés. Presque tous sont fusibles, mais moins que le métal correspondant.

Tous les oxydes sont insolubles dans l'eau, à l'exception des hydrates alcalins et alcalino-terreux.

2° Chimiques. — Les oxydes ne se comportent pas tous de la même manière vis-à-vis des acides et des bases.

1° Un grand nombre d'oxydes métalliques font la double

Digitized by Google

Ces décompositions réciproques ont été envisagées par Brodie comme des actions réductrices dans lesquelles les deux atomes d'oxygène du peroxyde d'hydrogène et de l'oxyde d'argent s'unissent pour former une molécule d'oxygène libre. La décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent est comparable à celle qu'éprouve l'hydrure cuivreux sous l'influence de l'acide chlorhydrique. (V. *Acide hypophosphoreux.*)

d. Caractères. — On reconnaît facilement la présence de l'eau oxygénée dans un liquide *en ajoutant à ce liquide une couche d'éther, puis un peu d'acide chromique et agitant. L'éther prend une belle teinte bleue.*

L'eau oxygénée transforme en effet l'acide chromique, qui est rouge, en acide perchromique, qui est bleu. (V. *id.*, *c.*) Ce dernier acide est peu stable ; mais il se dissout dans l'éther et acquiert alors une stabilité plus grande.

§ 26. — Oxydes métalliques.

a. Constitution. — Nous avons défini les acides des composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène est uni à un radical électro-négatif. (V. § 6, p. 22.) Philosophiquement, l'eau est donc un véritable acide, et de fait l'eau se comporte dans un grand nombre de réactions comme un acide faible.

Les sels étant des acides dans lesquels l'hydrogène basique est remplacé par un métal, il faut conclure de cette définition, que l'eau doit donner de véritables sels qui en dérivent par la substitution d'un métal à l'hydrogène.

Nous avons étudié jusqu'à présent des acides qui ne renfermaient qu'un hydrogène *basique,* c'est-à-dire un seul atome d'hydrogène remplaçable par des métaux. Il est des acides qui renferment deux hydrogènes *basiques.* On appelle ces acides *bibasiques.* Ainsi l'acide sulfurique $SO^4\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ est un *acide bibasique.* On comprend facilement que cet acide pourra donner deux espèces de sels suivant qu'un seul atome ou que les deux atomes d'hydrogène seront remplacés par des métaux. Ces deux espèces de sels ont respectivement pour formule générale : $SO^4\left\{\begin{matrix}M'\\H\end{matrix}\right.$ et $SO^4\left\{\begin{matrix}M'\\M'\end{matrix}\right.$.

La première de ces formules représente de l'acide sulfu-

Digitized by Google

Nous avons déjà vu que le chlore agit sur les hydrates métalliques solubles et donne un mélange de chlorure et d'hypochlorite ou de chlorate du métal, suivant que l'action a lieu à froid ou à chaud. Le brome et l'iode se comportent comme le chlore. Le soufre, en présence des bases, donne de même un sulfure et un sel oxygéné du soufre.

$$\underbrace{3\,BaO^2H^2}_{\text{Hydrate de baryum.}} + \underbrace{2\,S^2}_{\text{Soufre.}} = \underbrace{BaS}_{\text{Sulfure de baryum.}} + \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{S^2O^3Ba}_{\text{Hyposulfite de baryum.}}$$

Le sélénium, le tellure, le phosphore agissent sur les bases comme le soufre. On voit que les métalloïdes, en général, donnent, en présence des bases, deux sels : l'un oxygéné, l'autre non oxygéné. Dans le cas du phosphore, on n'observe pas la formation de phosphure parce que les phosphures alcalins et alcalino-terreux sont décomposables par l'eau. Mais la formation de phosphure est démontrée par les produits de décomposition de ce corps : hydrogène phosphoré et hypophosphite métallique.

Les oxydes sont, pour la plupart, susceptibles de faire la double décomposition avec l'eau ou d'entrer en combinaison avec elle. Il y a alors production d'un hydrate métallique. (V. p. 104.)

d. Caractères. — On reconnaît en général les oxydes à leur aspect physique.

Ils ne donnent aucune des réactions des différents acides.

On arrive donc à caractériser un oxyde par exclusion. Un composé non organique, dans la molécule duquel on a décelé la présence d'un métal, sans pouvoir y déceler celle d'un acide, est un métal ou un oxyde métallique. Les oxydes métalliques se dissolvent dans les acides sans qu'il y ait dégagement de gaz hydrogène.

§ 27. — SOUFRE.

Poids atomique : 32. — Poids moléculaire : 64.

a. État naturel; emploi en médecine. — Le soufre existe à l'état natif dans certains terrains volcaniques, principalement en Sicile. Il ne se trouve pas à l'état de liberté dans l'organisme, mais il entre dans la composition de l'albumine,

Digitized by Google

des acides de la bile, de la taurine et de plusieurs autres substances qui se trouvent dans l'économie animale. Certains composés inorganiques du soufre, tels que l'acide sulfurique et ses sels, l'hydrogène sulfuré, se rencontrent également dans le corps des animaux, comme nous le verrons plus loin.

On emploie le soufre en médecine à l'intérieur et à l'extérieur, surtout pour la destruction des parasites végétaux et animaux (sarcopte de la gale, ascarides lombricoïdes, oxyures). On se sert de la fleur de soufre ordinaire, de la fleur de soufre lavée et du soufre précipité.

b. Préparation. — L'industrie sépare le soufre natif de la terre soit en le fondant, soit en le distillant. On le purifie par une seconde distillation et on le recueille, pendant qu'il est en fusion, dans des moules cylindro-coniques dans lesquels il se solidifie (soufre en canon).

On extrait aussi du soufre de la pyrite de fer FeS^2, qui perd, sous l'influence de la chaleur, du soufre, comme le peroxyde de manganèse perd de l'oxygène lorsqu'on le calcine.

$$3\,FeS^2 = Fe^3S^4 + S^2$$

La *fleur de soufre* s'obtient dans l'industrie en dirigeant des vapeurs de soufre dans une grande chambre, assez lentement pour que celle-ci ne s'échauffe pas beaucoup. La vapeur de soufre se solidifiant au milieu de l'atmosphère, il en résulte une poussière ténue qui se dépose dans la chambre. C'est là la fleur de soufre.

On s'assure qu'elle est propre à l'emploi médical au moyen des deux essais suivants :

1° Imprégnée d'alcool et brûlée dans une capsule, elle ne doit pas laisser de résidu ;

2° Traitée par l'acide nitrique, elle doit fournir un acide sulfurique exempt d'arsenic. (V. *Acide sulfurique.*)

La fleur de soufre ordinaire est toujours acide et possède par suite des propriétés irritantes. Pendant la sublimation du soufre, il se forme en effet de l'acide sulfureux qui souille la fleur de soufre et se transforme au contact de l'air en acide sulfurique.

La *fleur de soufre lavée* s'obtient en lavant la fleur de soufre du commerce jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides.

Le *soufre précipité* ou *magistère de soufre* s'obtient en

Digitized by Google

décomposant par l'acide chlorhydrique un mélange de polysulfure et d'hyposulfite de calcium.

Il faut verser, pour préparer le soufre précipité, l'acide chlorhydrique dans la dissolution du polysulfure et agiter le mélange. (V. § 29, p. 114.)

On recueille le soufre qui se précipite, on le lave et on le sèche. Le soufre précipité est plus pâle et plus terne que la fleur de soufre. Il se trouve dans un état de division beaucoup plus grand que le soufre obtenu par sublimation et par conséquent se dissout beaucoup plus aisément lorsqu'on l'administre à l'intérieur.

c. Propriétés. 1° Physiques. — Le soufre est un corps solide, cassant, d'un-jaune citron, sans saveur, à peu près inodore. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Frotté avec de la laine, il prend l'électricité négative. Il commence à fondre à 114° et entre en ébullition à 440°. Le soufre fondu constitue un liquide jaune clair, très-fluide. Si l'on chauffe davantage ce liquide, il brunit et devient plus visqueux. Vers 250°, il devient assez épais pour qu'il soit possible de retourner le vase qui le contient, sans qu'il s'écoule; au-dessus de 250°, le soufre redevient fluide. Si alors on le coule dans de l'eau froide, de manière à le refroidir brusquement, il ne se solidifie pas, mais forme une masse molle (soufre mou) se laissant étirer en fils. Il reprend peu à peu sa consistance à la température ordinaire et très-rapidement vers 100°. Le passage du soufre mou à l'état dur est accompagné d'un dégagement de chaleur.

Il existe encore d'autres variétés de soufre amorphe, insolubles dans les réactifs, et qui toutes, chauffées plus ou moins longtemps à 100°, se transforment en soufre ordinaire.

Le soufre ordinaire est insoluble dans l'eau. L'alcool et l'éther en dissolvent de petites quantités. Il est très-soluble dans le sulfure de carbone. L'essence de térébenthine en dissout de notables quantités à chaud.

Le soufre fondu cristallise en prismes par le refroidissement. Lorsqu'on abandonne à l'évaporation une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, on obtient le soufre en cristaux octaédriques. La densité de ces cristaux est de 2,05. Les cristaux prismatiques finissent par se transformer, à la température ordinaire, en cristaux octaédriques. Ils conservent en apparence leur forme primitive, mais ne sont plus que des agrégations d'octaèdres et sont devenus très-friables. Inversement, les cristaux octaédriques, maintenus

Digitized by Google

à une température voisine de 124°, se convertissent en cristaux prismatiques.

Le dimorphisme du soufre tient donc à la température où la cristallisation s'est opérée et non au dissolvant. Le soufre, dissous à chaud dans l'essence de térébenthine, se dépose en prismes par le refroidissement de la liqueur et non en octaèdres.

2° Chimiques. — Le soufre joue dans les combinaisons chimiques un rôle analogue à celui de l'oxygène. Il s'unit directement à presque tous les corps simples.

L'hydrogène brûle dans la vapeur de soufre, comme il brûle dans l'oxygène, quoique avec beaucoup moins d'énergie, et il se forme de l'hydrogène sulfuré (H^2S). Le soufre est combustible et brûle à l'air avec une flamme bleuâtre en dégageant de l'anhydride sulfureux (SO^2).

L'acide azotique oxyde peu à peu ce métalloïde et le transforme, à une douce température, en acide sulfurique.

Enfin, en présence des alcalis caustiques, le soufre donne un mélange de sulfhydrate et d'hyposulfite :

$$\underbrace{2\,S^2}_{\text{Soufre.}} + \underbrace{4\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{2\,KHS}_{\text{Sulfhydrate de potassium.}} + \underbrace{S^2O^3K^2}_{\text{Hyposulfite de potassium.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Le sulfhydrate de potassium se transforme ultérieurement en polysulfure, sous l'influence d'un excès de soufre. (V. § 30, p. 115.)

d. **Absorption et élimination.** — Le soufre très-divisé, pris à l'intérieur, se transforme partiellement en sulfure de potassium ou de sodium sous l'influence des liquides alcalins de l'intestin. (V. *ib., c.*) Dès lors, il se trouve dans une combinaison soluble et peut pénétrer, sous cette forme, dans la circulation.

Les sulfures ainsi absorbés sont transformés en sulfates et éliminés par les urines, dont la teneur en sulfates est toujours plus grande, après l'ingestion de fleur de soufre, qu'à l'état normal. De plus, il s'échappe de l'hydrogène sulfuré par les poumons et par les glandes sudoripares, car l'haleine des malades acquiert l'odeur de l'hydrogène sulfuré et noircit le papier plombique.

Digitized by Google

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 28. — Acide sulfhydrique.

H^2S.

Découvert par Scheele. — *Synonymie :* Hydrogène sulfuré. — *Poids moléculaire :* 34.

a. État naturel; emploi en médecine et en pharmacie. — L'hydrogène sulfuré libre se trouve dans un grand nombre d'eaux minérales, dites sulfureuses. Il se dégage des eaux marécageuses, des matières organiques en putréfaction. Il existe dans les gaz intestinaux de l'homme et des animaux. Aussi l'atmosphère en renferme-t-elle des traces.

Le Codex mentionne la solution aqueuse d'hydrogène sulfuré qui est quelquefois substituée aux eaux minérales naturelles. On fait aussi respirer, à faibles doses, l'hydrogène sulfuré dans les stations d'eaux sulfureuses.

Enfin, dans les laboratoires, on se sert fréquemment d'hydrogène sulfuré, soit comme agent de réduction, soit pour précipiter un certain nombre de métaux de leurs solutions métalliques à l'état de sulfures insolubles.

b. Préparation. — *On prépare l'hydrogène sulfuré en traitant un sulfure métallique (généralement le sulfure de fer ou celui d'antimoine) par de l'acide chlorhydrique.*

$$\underbrace{FeS}_{\text{Sulfure de fer.}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{FeCl^2}_{\text{Protochlorure de fer.}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}}$$

Lorsqu'on se sert du sulfure de fer, le dégagement d'hydrogène a lieu à froid et l'opération peut se faire dans un appareil semblable à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène. Le sulfure de fer est un produit artificiel obtenu par la fusion du soufre avec le fer et renferme toujours un excès de fer métallique. Aussi l'hydrogène sulfuré qui en provient est toujours souillé d'un peu d'hydrogène.

Le sulfure d'antimoine, qui est un produit naturel, cristallisé et parfaitement défini, donne sous l'influence de l'acide chlorhydrique un acide sulfhydrique très-pur. L'opération doit se faire dans un ballon muni d'un tube de sûreté, car

Digitized by Google

il faut élever légèrement la température pour que l'attaque ait lieu.

$$\underbrace{Sb^2S^3}_{\text{Sulfure d'antimoine.}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{2\,SbCl^3}_{\text{Chlorure d'antimoine.}} + \underbrace{3\,H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}}$$

Le gaz obtenu par l'un ou l'autre de ces moyens est lavé dans une petite quantité d'eau où il se débarrasse de l'acide

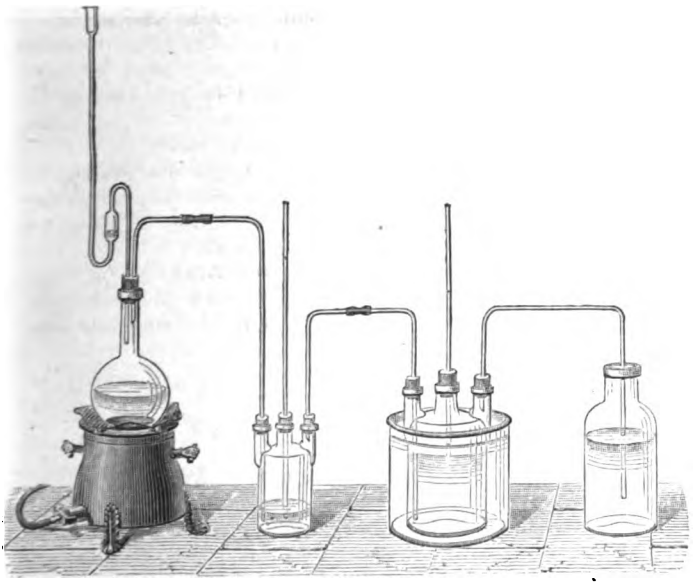


Fig. 13. — Préparation de l'acide sulfhydrique.

chlorhydrique entraîné et peut être recueilli à l'état gazeux sur la cuve à mercure ou dissous dans l'eau, dans laquelle il est assez soluble.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore, d'une odeur fétide rappelant celle des œufs pourris, d'une saveur désagréable. Sa densité à l'état de gaz est 1,19. L'acide sulfhydrique n'est pas permanent; il se liquéfie, sous la pression de 17 atmosphères à la température

Digitized by Google

ordinaire, en un liquide qui se solidifie à la température de 85°. L'eau en dissout environ 3 fois son volume à la température de 15°.

2° Chimiques. — L'hydrogène sulfuré est un acide faible, rougissant à peine le tournesol.

Il est très-combustible et brûle avec une flamme bleue peu éclairante, en donnant naissance à de l'eau et à de l'anhydride sulfureux :

$$\underbrace{2\,H^2S}_{\text{Acide sulfhydrique.}} + \underbrace{3\,O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2\,SO^2}_{\text{Anhydride sulfureux.}}$$

Il y a souvent dépôt de soufre lorsque l'accès de l'air est insuffisant.

L'hydrogène sulfuré en dissolution est décomposé peu à peu, même à froid, en absorbant l'oxygène de l'air et en donnant un dépôt de soufre. En présence des corps poreux, le soufre ne se dépose pas, mais donne de l'acide sulfurique. Aussi les étoffes imprégnées d'une solution d'hydrogène sulfuré finissent-elles par tomber en lambeaux.

Le chlore, le brome, l'iode, décomposent l'hydrogène sulfuré en mettant du soufre en liberté et s'emparant de l'hydrogène pour former des acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique :

$$2\,H^2S + 2\,I^2 = 4\,IH + S^2$$

Duspasquier a basé sur ce fait une méthode de dosage de l'hydrogène sulfuré contenu dans les eaux minérales, méthode connue sous le nom de *sulfhydrométrie*. On se sert de la solution titrée d'iode dont nous avons parlé (V. § 17), et on la verse peu à peu dans 200 ou 250 centimètres cubes de l'eau à essayer, préalablement additionnée d'un peu d'empois d'amidon. Lorsque la liqueur prend une teinte bleue, tout l'acide sulfhydrique a été décomposé. D'après la quantité d'iode ajoutée, on peut facilement calculer, par une simple proportion, la quantité d'hydrogène sulfuré, sachant, d'après la formule ci-dessus, que 254 grammes d'iode correspondent à 34 grammes d'hydrogène sulfuré.

La plupart des agents oxydants agissent sur l'acide sulfhydrique en déterminant la formation d'eau et la précipitation de soufre. L'anhydride sulfureux lui-même, qui en

Digitized by Google

général se comporte comme réducteur, agit comme oxydant sur l'acide sulfhydrique :

$$4\,H^2S + 2\,SO^2 = 4\,H^2O + 3\,S^2$$

La plupart des métaux chauffés dans l'hydrogène sulfuré s'emparent du soufre et mettent l'hydrogène en liberté.

Enfin l'acide sulfhydrique précipite un certain nombre de métaux, dont les sulfures sont insolubles, de leurs solutions métalliques ; il se produit un sulfure métallique et un acide correspondant au sel.

$$\underbrace{(AzO^3)^2Pb}_{\text{Azotate de plomb.}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} = \underbrace{PbS}_{\text{Sulfure de plomb.}} + \underbrace{2\,AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}}$$

d. Caractères. — L'hydrogène sulfuré se reconnaît aux caractères suivants :

1° *C'est un gaz ayant une odeur d'œufs pourris ;*

2° *Il brûle avec une flamme bleue ;*

3° *Il ternit une feuille d'argent et noircit le papier plombique* (formation de sulfures d'argent et de plomb noirs).

e. Action sur l'économie. — L'acide sulfhydrique altère le globule sanguin. Lorsqu'on agite du sang dans un flacon rempli de gaz hydrogène sulfuré, les globules sanguins prennent une teinte verdâtre. Des proportions assez faibles d'hydrogène sulfuré, lorsqu'elles pénètrent dans les poumons, occasionnent des phénomènes toxiques. $\frac{1}{5000}$ dans l'air suffit pour tuer un oiseau, $\frac{1}{300}$ pour faire périr un chien. Le cheval succombe rapidement dans une atmosphère contenant $\frac{1}{200}$ d'acide sulfhydrique. Les ouvriers qui pénètrent dans les fosses d'aisance sont souvent mortellement frappés au bout de quelques inspirations. Cet accident est désigné vulgairement sous le nom de plomb.

Le contre-poison de l'hydrogène sulfuré est le chlore. (V. *ib.*, p. 112.) On préfère aux inhalations de chlore qui peuvent amener des accidents, celles d'oxygène qui sont sans danger et également efficaces.

Introduit en dissolution dans l'appareil digestif, l'hydrogène sulfuré est éliminé partiellement à l'état gazeux par la surface pulmonaire, ce qui prouve qu'une partie au moins traverse le torrent circulatoire. Une autre partie de l'hydrogène sulfuré absorbé paraît être éliminée par les urines à l'état de sulfure ou de sulfate.

Digitized by Google

§ 29. — Bisulfure d'hydrogène.

H^2S^2.

Découvert par Thénard. — *Poids moléculaire :* 66.

Le bisulfure d'hydrogène est un corps analogue au bioxyde d'hydrogène ou eau oxygénée dont il partage un grand nombre de propriétés. On le prépare en ajoutant peu à peu du bisulfure de calcium à un excès d'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{CaS^2}_{\text{Sulfure de calcium.}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{CaCl^2}_{\text{Chlorure de calcium.}} + \underbrace{H^2S^2}_{\text{Bisulfure d'hydrogène.}}$$

Le bisulfure d'hydrogène se réunit au fond du vase, sous forme d'un liquide oléagineux, assez dense, se décomposant à 70° en soufre et hydrogène sulfuré. Ce corps instable acquiert de la stabilité en présence d'un acide énergique. C'est pour cela que pour l'obtenir il faut verser le bisulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique en excès.

Lorsqu'on opère inversement, le bisulfure d'hydrogène, en présence d'un excès de sulfure de calcium, se décompose et il se dégage de l'hydrogène sulfuré en même temps que du soufre se précipite. Nous avons vu que c'est ainsi qu'on prépare le soufre précipité. On se sert en effet, pour préparer le bisulfure d'hydrogène, du sulfure de calcium obtenu en faisant bouillir, dans de certaines proportions, du soufre et de la chaux. Aussi le bisulfure est-il mélangé de polysulfure et d'hyposulfite, et le soufre en excès se précipite en même temps que se forme le bisulfure d'hydrogène.

$$\underbrace{2\,CaS^5}_{\text{Polysulfure de calcium.}} + \underbrace{4\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{2\,CaCl^2}_{\text{Chlorure de calcium.}} + \underbrace{2\,H^2S^2}_{\text{Bisulfure d'hydrogène.}} + \underbrace{3\,S^2}_{\text{Soufre.}}$$

Le bisulfure d'hydrogène, ayant la propriété de dissoudre une grande quantité de soufre, est donc toujours souillé par ce corps; c'est là ce qui a empêché de déterminer sa composition avec certitude. Hofmann attribue à ce composé la formule H^2S^3 et en fait un trisulfure d'hydrogène.

Digitized by Google

§ 30. — Sulfures.

L'acide sulfhydrique SH^2 renferme comme l'eau deux hydrogènes remplaçables par des métaux; d'où deux espèces de sulfures, les uns SHM' (*sulfhydrates*), les autres SM^2 (*sulfures proprement dits*). On connaît de plus des *polysulfures* dont les plus remarquables sont les polysulfures alcalins. Le potassium, par exemple, forme les sulfures suivants :

K^2S	monosulfure de potassium.	
K^2S^2	bisulfure	—
K^2S^3	trisulfure	—
K^2S^4	tétrasulfure	—
K^2S^5	pentasulfure	—

Ainsi parmi les dérivés métalliques de l'hydrogène sulfuré, il faut distinguer les *sulfhydrates*, les *sulfures* et les *polysulfures*.

a. Procédés de préparation. — On prépare les dérivés métalliques de l'hydrogène sulfuré :

1° *Par l'action directe du soufre sur les métaux.* C'est ainsi qu'on prépare le sulfure de fer qui sert à la préparation de l'hydrogène sulfuré, le sulfure mercurique (Ethiops minéral et cinabre), le sulfure d'étain, etc.

2° *En faisant agir le soufre sur certains sulfures moins sulfurés que ceux qu'on veut obtenir.* On obtient, par exemple, le pentasulfure d'arsenic As^2S^5 en fondant du trisulfure d'arsenic As^2S^3 avec du soufre, et le quintisulfure de sodium en faisant bouillir avec du soufre une dissolution de monosulfure de sodium (Codex).

3° *Par l'action de l'acide sulfhydrique sur certains hydrates métalliques.* On obtient ainsi des sulfhydrates ou des sulfures suivant les proportions d'acide sulfhydrique et de base :

$$1^\circ\ \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{KHS}_{\text{Sulfhydrate de potassium.}}$$

$$2^\circ\ \underbrace{KHS}_{\text{Sulfhydrate de potassium.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{K^2S}_{\text{Monosulfure de potassium.}}$$

Digitized by Google

4° *En chauffant un sulfate métallique avec du charbon.* Le charbon s'empare de l'oxygène, avec formation d'oxyde de carbone et il reste un sulfure :

$$\underbrace{SO^4Ba}_{\text{Sulfate de baryum.}} + \underbrace{4\,C}_{\text{Charbon.}} = \underbrace{4\,CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{SBa}_{\text{Sulfure de baryum.}}$$

5° *En faisant bouillir du soufre avec une dissolution d'un hydrate ou d'un carbonate alcalin.* On obtient ainsi un polysulfure mêlé d'hyposulfite ou de sulfate. Le foie de soufre liquide et le foie de soufre calcaire se préparent par ce procédé (Codex).

6° *Enfin, en traitant les dissolutions métalliques des métaux dont les sulfures sont insolubles, par l'hydrogène sulfuré ou un sulfure alcalin.* On trouvera plus loin la liste des métaux dont les sels sont précipitables, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par les sulfures alcalins.

b. Propriétés. 1° Physiques. — Les sulfures sont des corps solides. La plupart sont colorés et quelques-uns possèdent une couleur caractéristique.

Tous les sulfures sont insolubles dans l'eau excepté les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux.

2° Chimiques. — Les sulfures diffèrent entre eux par la manière dont ils se comportent vis-à-vis des acides. L'acide chlorhydrique concentré décompose la plupart des sulfures. Font exception les sulfures de mercure, d'or et de platine. Les acides étendus attaquent les sulfures solubles (alcalins et alcalino-terreux) et quelques sulfures insolubles (3e section. V. plus loin). Il en résulte que les sels solubles des métaux de la 3e section ne sont pas précipités en solution légèrement acide par l'hydrogène sulfuré, tandis qu'ils sont précipités en solution neutre par un sulfure alcalin, le sulfure ammonique par exemple. Les solutions métalliques des métaux des deux premières sections dont les sulfures sont insolubles dans l'eau et dans les acides étendus, seront, au contraire, précipitées par l'hydrogène sulfuré.

Certains sulfures (sulfures acides) se dissolvent dans les sulfures alcalins en formant des sulfosels. On a divisé d'après cela les sulfures en *sulfures acides, sulfures basiques* et *sulfures salins,* correspondant aux oxydes acides, basiques et salins. Les sulfures indifférents sont peu étudiés. Le sulfure

Digitized by Google

d'arsenic (As^2S^3), par exemple, se dissout dans le sulfure de potassium en donnant du sulfarsénite de potassium :

$$\underbrace{As^2S^3}_{\text{Sulfure d'arsenic.}} + \underbrace{3\,K^2S}_{\text{Sulfure de potassium.}} = \underbrace{2\,AsS^3K^3}_{\text{Sulfarsénite de potassium.}}$$

Les sulfosels peuvent être envisagés comme des sels d'acides sulfurés. AsS^3H^3 serait l'acide sulfarsénieux dont le sulfure d'arsenic As^2S^3 est l'anhydrosulfide. L'acide AsS^3H^3 n'est pas connu. On admet qu'il se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution pure d'acide arsénieux. La liqueur se colore en jaune dans ce cas, mais sans donner de précipité. Sous l'influence de l'ébullition ou d'un acide, il se forme un précipité d'anhydrosulfide arsénieux par décomposition de l'acide sulfarsénieux. Il vaut donc mieux définir les sulfosels des sels oxygénés dont l'oxygène est remplacé par du soufre. Le sulfarsénite de potassium (AsS^3K^3) est en effet de l'arsénite de potassium (AsO^3K^3) dans lequel l'oxygène se trouve remplacé par du soufre. Parmi les sulfures précipitables par l'hydrogène sulfuré de leurs dissolutions légèrement acidulées, les uns jouissent de la propriété de se dissoudre dans les sulfures alcalins ; les autres y sont insolubles. La manière dont les dissolutions métalliques se comportent lorsqu'on les traite par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfure ammonique et la propriété qu'ont certains sulfures de se dissoudre dans les sulfures alcalins, permettent de diviser les métaux en 5 sections et de les séparer les uns des autres à l'aide de ces réactifs. On trouvera dans le tableau suivant les noms des principaux métaux qui composent chaque section.

(Tableau.)

Digitized by Google

SULFURES INSOLUBLES DANS L'EAU.			SULFURES SOLUBLES DANS L'EAU.	
Sulfures insolubles dans les acides étendus. — (Solutions métalliques précipitables par H^2S en présence d'un acide minéral étendu, HCl p. e.)		Sulfures solubles dans les acides étendus. — (Solutions métalliques non précipitables par H^2S en présence d'un acide minéral ; mais précipitables en solutions neutres par le sulfure ammonique.)	(Solutions métalliques précipitables ni par l'hydrogène sulfuré ni par le sulfure ammonique.)	
Le sulfure précipité est soluble dans le sulfure ammonique.	Le sulfure précipité est insoluble dans le sulfure ammonique.		Solutions métalliques précipitables par le carbonate de sodium.	Solutions métalliques non précipitables par le carbonate de sodium [1].
1re SECTION.	2e SECTION.	3e SECTION.	4e SECTION.	5e SECTION.
Or.	Cadmium.	Aluminium.	Magnésium.	Potassium.
Platine.	Plomb.	Zinc.	Baryum.	Sodium.
Molybdène.	Cuivre.	Chrome.	Strontium.	Ammonium.
Arsenic.	Bismuth.	Manganèse.	Calcium.	Lithium.
Antimoine.	Argent.	Fer.		
Étain.	Mercure.	Nickel.		
	Palladium.	Cobalt.		

(1) V. *Carbonates.*

Digitized by Google

Les sulfures acides sont assez facilement solubles dans les bases. Il se forme alors simultanément un oxysel et un sulfosel :

$$\underbrace{As^2S^3}_{\text{Sulfure d'arsenic.}} + \underbrace{6\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{AsS^3K^3}_{\text{Sulfarséniate de potassium.}} + \underbrace{AsO^3K^3}_{\text{Arséniate de potassium.}} + \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Chauffés au contact de l'oxygène, les sulfures éprouvent tous une décomposition. Les uns sont transformés en sulfates :

$$SPb + 2\,O^2 = SO^4Pb$$

les autres en oxydes et il se dégage de l'acide sulfureux. Enfin, si l'oxyde est lui-même décomposable par la chaleur, il ne reste que du métal.

Les solutions des sulfures et sulfhydrates alcalins sont décomposées à froid au contact de l'air. Il se forme d'abord de l'oxyde, et du soufre est mis en liberté. Ce soufre se combine à l'excès de sulfure et il se forme un polysulfure. La solution de sulfure ammonique dont on se sert dans les laboratoires est toujours polysulfurée. L'action de l'oxygène continuant, il se forme successivement de l'hyposulfite, du sulfite et du sulfate du métal.

L'eau décompose certains sulfures, comme le sulfure de magnésium, par exemple :

$$\underbrace{MgS}_{\text{Sulfure de magnésium.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{MgO^2H^2}_{\text{Hydrate de magnésium.}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}}$$

c. Caractères. — 1° *Traités par l'acide sulfurique concentré, les sulfures dégagent en général de l'anhydride sulfureux par suite de la réduction de l'acide sulfurique.* (V. § 36, p. 129.)

2° *L'acide sulfurique étendu ou l'acide chlorhydrique mettent l'acide sulfhydrique en liberté.*

3° *Traités par l'eau régale, les sulfures donnent naissance à de l'acide sulfurique.* On caractérise ainsi les sulfures que n'attaquent pas l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique (mercure, or, platine).

4° *On distingue les sulfures des polysulfures en ce que, sous*

Digitized by Google

l'influence des acides, les derniers donnent un dépôt de soufre en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré :

$$\underbrace{K^2S}_{\text{Monosulfure de potassium.}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{2KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} \text{ (Pas de soufre.)}$$

$$\underbrace{K^2S^3}_{\text{Trisulfure de potassium.}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{2KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} + \underbrace{S^2}_{\text{Soufre.}}$$

5° *On distingue les monosulfures des sulfhydrates en ce que les premiers donnent avec le chlorure de manganèse un précipité de sulfure de manganèse sans dégagement d'hydrogène sulfuré, et les seconds le même précipité, mais avec dégagement d'hydrogène sulfuré :*

$$\underbrace{K^2S}_{\text{Monosulfure de potassium.}} + \underbrace{MnCl^2}_{\text{Chlorure de manganèse.}} = \underbrace{2KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{MnS}_{\text{Sulfure de manganèse.}}$$

$$\underbrace{2KHS}_{\text{Sulfhydrate de potassium.}} + \underbrace{MnCl^2}_{\text{Chlorure de manganèse.}} = \underbrace{2KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{MnS}_{\text{Sulfure de manganèse.}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}}$$

6° *Enfin, les sulfures alcalins donnent avec le nitro-prussiate de sodium une belle coloration violette que ne donne pas l'hydrogène sulfuré.* Cette réaction très-sensible permet de distinguer l'hydrogène sulfuré libre en dissolution d'avec un sulfure alcalin. Ce dernier précipite du reste en noir les sels de plomb et d'argent comme l'acide sulfhydrique.

§ 31. — COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE.

Le soufre forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons, savoir :

1° Un acide SHO. OH, en formule brute SO^2H^2, découvert par Schützenberger [1]; c'est l'acide hydrosulfureux ;

2° L'anhydride sulfureux SO^2; l'acide sulfureux SO^3H^2 n'a pas été isolé ;

[1] Schützenberger. *Bull. de la Soc. chim.*, 1869, XII, p. 121.

Digitized by Google

3° Les hyposulfites correspondent à un acide hyposulfureux $S^2O^3H^2$ inconnu à l'état de liberté ;

4° L'anhydride sulfurique SO^3 et l'acide sulfurique SO^4H^2;

5° Enfin une série d'acides dits acides de la série thionique et dont les formules sont :

$S^2O^6H^2$ acide hyposulfurique (dithionique) ;
$S^3O^6H^2$ acide trithionique ;
$S^4O^6H^2$ acide tétrathionique ;
$S^5O^6H^2$ acide pentathionique.

Nous n'étudierons pas les acides de la série thionique qui n'offrent pas d'intérêt pour le médecin.

§ 32. Anhydride sulfureux.

SO^2.

Poids moléculaire : 64.

a. Préparation. — L'anhydride sulfureux est aujourd'hui inusité en médecine. En pharmacie, on l'emploie pour la préparation des sulfites. On le prépare en brûlant du soufre à l'air ou en désoxydant l'acide sulfurique au moyen du mercure, du cuivre ou du charbon, à chaud :

$$\underbrace{4\,SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{Cu^2}_{\text{Cuivre.}} = \underbrace{2\,SO^4Cu}_{\text{Sulfate de cuivre.}} + \underbrace{2\,SO^2}_{\text{Anhydride sulfureux.}} + \underbrace{4\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

b. Propriétés. 1° Physiques. — L'anhydride sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur suffocante que tout le monde connaît, soluble dans l'eau qui à 0° en dissout près de 80 fois son volume, liquéfiable à — 10°. Sa densité est 2,247.

2° Chimiques. — L'anhydride sulfureux ne brûle pas et n'entretient pas la combustion. C'est un corps réducteur, c'est-à-dire qu'il enlève l'oxygène aux substances oxygénées peu stables, pour passer lui-même à un degré supérieur d'oxydation (acide sulfurique). Ainsi l'anhydride sulfureux s'empare de l'oxygène de l'acide iodique et met l'iode en liberté. Si l'on imprègne un papier d'une solution d'acide iodique et d'empois d'amidon (papier iodaté) et qu'on l'expose

Digitized by Google

aux vapeurs d'anhydride sulfureux, il bleuit par suite de la mise en liberté de l'iode. La coloration bleue disparaît sous l'influence d'un excès de vapeurs sulfureuses. Dans ce cas, c'est l'eau qui est décomposée; l'oxygène se porte sur l'anhydride sulfureux, l'hydrogène sur l'iode :

$$\underbrace{SO^2}_{\text{Anhydride sulfureux.}} + \underbrace{2\,HO^2}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2\,I}_{\text{Iode.}} = \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{2\,IH}_{\text{Acide iodhydrique.}}$$

Il convertit l'acide arsénique en acide arsénieux et réduit l'acide azotique. L'anhydride sulfureux décolore un grand nombre de substances végétales sans altérer profondément la matière colorante.

L'hydrogène naissant transforme l'anhydride sulfureux en hydrogène sulfuré :

$$SO^2 + 3\,H^2 = 2\,H^2O + H^2S$$

L'acide sulfureux (SO^3H^2) est un acide bibasique; il peut donc former deux espèces de sels, des sulfites acides (bisulfites) $SO^3\begin{smallmatrix}H\\M'\end{smallmatrix}$, et des sulfites neutres $SO^3\begin{smallmatrix}M'\\M'\end{smallmatrix}$.

c. Caractères de l'anhydride sulfureux. — 1° *L'anhydride sulfureux est un gaz ayant une odeur caractéristique et éteignant les corps en combustion;*

2° *Il bleuit le papier iodaté et décolore celui de tournesol;*

3° *Ne noircit pas le papier plombique* (V. § 28);

4° *Il est absorbé par la potasse et par le borax.*

§ 33. — Sulfites.

Nous avons vu que l'acide sulfureux peut former deux espèces de sels, des sulfites acides $SO^3M'H$ et des sulfites neutres SO^3M^2.

a. Emploi en médecine. — Les sulfites sont employés comme antizymotiques et antiputrides quelquefois à l'intérieur, mais surtout à l'extérieur pour désinfecter les plaies gangréneuses, les ulcères sanieux, etc.

b. Préparation. — On prépare les sulfites solubles en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans de l'eau tenant en dissolution ou en suspension l'oxyde ou le car-

Digitized by Google

bonate du métal dont on veut le sulfite. Les sulfites insolubles s'obtiennent par double décomposition.

c. Propriétés. — Les sulfites neutres sont, pour la plupart, insolubles. Les sulfites alcalins sont solubles et cristallisent très-bien.

Les sulfites sont facilement oxydés et transformés en sulfates, surtout en solution aqueuse, soit par l'oxygène de l'air, soit par les agents d'oxydation (chlore, acide azotique, etc.). C'est grâce à leur avidité pour l'oxygène qu'ils ont la propriété d'être antizymotiques et antiputrides. Lorsqu'on les fait bouillir avec du soufre, ils sont transformés en hyposulfites.

$$\underbrace{2\,SO^2M^2}_{\text{Sulfite de sodium.}} + \underbrace{S^2}_{\text{Soufre.}} = \underbrace{2\,S^2O^3M^2}_{\text{Hyposulfite de sodium.}}$$

d. Caractères. — 1° *Les sulfites secs traités par l'acide sulfurique dégagent de l'anhydride sulfureux;*

2° *La solution aqueuse des sulfites solubles traitée par un acide ne donne pas de dépôt de soufre.* (V. § 34, p. 124.)

[Les sulfites solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque et avec le chlorure de baryum un précipité blanc soluble dans une liqueur acide.]

On emploie en médecine les sulfites alcalins (surtout celui de sodium) ; le sulfite de magnésium, dont la saveur est peu prononcée et qui se dissout encore assez bien dans l'eau; enfin le sulfite de calcium. Ce dernier n'est soluble que dans 800 fois son poids d'eau.

§ 34. — Hyposulfites.

a. État naturel; emploi en médecine. — Schmiedeberg (1) et Meissner (2) ont indiqué la présence presque constante d'un hyposulfite alcalin dans l'urine des chats et des chiens.

Les hyposulfites sont employés en médecine au même titre que les sulfites.

b. Préparation. — *On prépare ces sels en faisant bouillir les sulfites avec du soufre.* (V. § 33, p. 123.)

(1) *Arch. d. Heilkunde*, 1867, p. 422.
(2) *Zeitsch. f. rat. Med.*, 1868. p. 322.

Digitized by Google

c. Caractères. — Les hyposulfites présentent les mêmes caractères que les sulfites; *mais leur solution aqueuse traitée par un acide donne lieu à un précipité blanc de soufre,* ce qui n'a pas lieu avec la dissolution des sulfites.

$$\underbrace{2S^2O^3K^2}_{\text{Hyposulfite de potassium.}} + \underbrace{2SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{2SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2SO^2}_{\text{Anhydride sulfureux.}} + \underbrace{S^2}_{\text{Soufre.}}$$

Les hyposulfites solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc d'hyposulfite alcalin et qui devient noir lentement à froid, instantanément à chaud, en se transformant en sulfure d'argent noir.

d. Hyposulfite de sodium. — Ce sel, le seul hyposulfite employé en médecine, est peu altérable, très-soluble et agit avec beaucoup d'énergie. Ces propriétés le font préférer aux autres composés analogues.

C'est un sel incolore, doué d'une saveur amère. Il cristallise en beaux prismes rhomboïdaux.

Sa solution dissout avec facilité le chlorure, le bromure, l'iodure et le cyanure d'argent.

§ 35. — Acide hydrosulfureux.

SO^2H^2.

Découvert par Schützenberger.

Lorsqu'on fait agir l'anhydride sulfureux en présence de l'eau sur le zinc en copeaux, il se forme le sel de zinc d'un nouvel acide du soufre, l'acide hydrosulfureux, qui résulte de la fixation d'hydrogène sur l'anhydride sulfureux. En effet, l'anhydride, en agissant sur le zinc en présence de l'eau, dissout le zinc en même temps que l'hydrogène est mis en liberté. Mais cet hydrogène ne se dégage pas, il se fixe sur une seconde molécule d'anhydride sulfureux.

Les deux formules suivantes rendent compte de ce phénomène.

$$\underbrace{SO^2}_{\text{Anhydride sulfureux.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Zn}_{\text{Zinc.}} = \underbrace{SO^2Zn}_{\text{Sulfite de zinc.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

$$\underbrace{SO^2}_{\text{Anhydride sulfureux.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{SOOH.H}_{\text{Acide hydrosulfureux.}}$$

Digitized by Google

Au lieu de faire agir l'anhydride sulfureux sur le zinc, Schützenberger, à qui est due la découverte de l'acide hydrosulfureux, traite le zinc par le bisulfite de sodium.

L'acide hydrosulfureux est un acide peu stable; il absorbe rapidement l'oxygène en se transformant en anhydride sulfureux et en eau. L'hydrosulfite de sodium est un peu plus stable. Il se transforme, au contact de l'oxygène, en sulfite acide de sodium.

$$\underbrace{2\,SO^2HNa}_{\text{Hydrosulfite de sodium.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,SO^3HNa}_{\text{Sulfite acide de sodium.}}$$

§ 36. — Acide sulfurique.

SO^4H^2.

Synonymie : Huile de vitriol. — *Poids moléculaire :* 98.

a. État naturel; emploi en médecine et en pharmacie. — L'acide sulfurique ne se trouve pas à l'état de liberté dans l'organisme de l'homme. A l'état de combinaison avec des bases, il se trouve en petites quantités dans le sang et dans tous les liquides de l'économie, à l'exception du lait, du suc gastrique et de la bile. Les sulfates sont surtout relativement abondants dans l'urine, où l'on constate souvent des sédiments de sulfate de chaux.

On administre l'acide sulfurique à l'intérieur en solution dans l'eau, comme rafraîchissant et tempérant. A l'extérieur on s'en sert quelquefois comme caustique. On remédie à l'inconvénient qui résulte de sa fluidité en mélangeant à cet acide la moitié de son poids de safran (caustique de Velpeau) ou du charbon (caustique de Ricord).

Enfin, on emploie quelquefois l'acide sulfurique étendu d'eau ou mêlé à l'alcool, comme hémostatique.

La préparation d'un grand nombre de produits chimiques exige l'emploi de l'acide sulfurique. On se sert de ce corps pour obtenir l'hydrogène, un grand nombre d'acides, les sulfates, etc. L'industrie en consomme de grandes quantités.

b. Préparation. — On prépare l'acide sulfurique dans l'industrie en oxydant l'anhydride sulfureux par l'acide azotique en présence de l'oxygène de l'air et de vapeur d'eau.

Digitized by Google

L'anhydride sulfureux est transformé en acide sulfurique par l'acide azotique, qui lui-même est réduit à l'état de peroxyde d'azote.

$$\underbrace{SO^2}_{\text{Anhydride sulfureux.}} + \underbrace{2AzO^2.OH}_{\text{Acide azotique.}} = \underbrace{SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{2\,AzO^2}_{\text{Peroxyde d'azote.}}$$

Le peroxyde d'azote en présence de l'eau se dédouble en acide azotique et en bioxyde d'azote (V. § 44) qui absorbe l'oxygène de l'air pour régénérer le peroxyde d'azote.

Ainsi l'acide azotique est constamment régénéré par l'oxygène de l'air. C'est en somme ce dernier qui oxyde l'anhydride sulfureux, et l'acide azotique n'est que l'intermédiaire de cette oxydation.

L'opération s'exécute dans de grandes chambres de plomb.

L'acide sulfurique ainsi obtenu est concentré d'abord dans des cornues de plomb, puis dans des vases de verre ou de platine jusqu'à ce qu'il marque 66° à l'aréomètre Baumé.

c. Impuretés et purification. — L'acide sulfurique du commerce est loin d'être pur; pour l'usage médical, il ne doit être employé qu'après avoir été purifié.

Les principales impuretés qui souillent habituellement l'acide sulfurique sont : *de l'anhydride sulfureux, des composés nitreux, du sulfate de plomb* qui provient de l'attaque, par l'acide sulfurique, des cornues de plomb dans lesquelles se fait la concentration ou bien des chambres de plomb; enfin *des composés arsenicaux* (acide arsénieux ou acide arsénique). L'acide sulfurique renferme de l'arsenic lorsque l'anhydride sulfureux qui sert à sa préparation a été obtenu, non en brûlant du soufre, mais en grillant des pyrites de fer, qui sont souvent arsenicales.

On reconnaît la présence du plomb dans l'acide sulfurique en l'étendant d'eau et en le traitant par l'acide sulfhydrique. Il se forme un précipité noir si l'acide sulfurique renferme du plomb. L'arsenic se décèle par la méthode de Marsch. (V. *Arsenic.*) Pour reconnaître la présence de l'acide azotique, on verse l'acide sulfurique sur des cristaux de sulfate ferreux qui se colorent en violet ou en brun si l'acide sulfurique renferme des composés nitreux.

Pour purifier l'acide sulfurique, on le chauffe avec un peu de cuivre en tournure. L'acide azotique, en présence

Digitized by Google

du cuivre, donne du bioxyde d'azote (V. § 43) qui s'échappe. (Nous verrons plus loin qu'il est important que l'acide sulfurique, dont on se sert pour la production de l'hydrogène dans l'appareil de Marsch, soit exempt de composés nitreux.) Puis on introduit l'acide dans une cornue pour le soumettre à la distillation, après y avoir ajouté préalablement un peu de bichromate de potassium. L'addition de ce sel a pour but d'oxyder l'acide arsénieux qui peut souiller l'acide sulfurique et de le transformer en acide arsénique. (V. *Acide arsénieux*.) En effet, si l'arsenic se trouvait à l'état d'acide arsénieux, il passerait à la distillation avec l'acide sulfurique ; l'arsenic reste au contraire dans la cornue, lorsqu'il est à l'état d'acide arsénique.

Par la distillation on débarrasse ainsi l'acide sulfurique du sulfate de plomb et de l'acide arsénique. Ce procédé de purification de l'acide sulfurique est dû à Blondlot.

L'acide sulfurique ne bout qu'à une température très-élevée. La distillation en est donc dangereuse. On évite tout danger en disposant la cornue dans une boîte en tôle et versant autour de la cornue du sable, de telle sorte que la cornue ne touche le métal par aucun point (*fig.* 14). On dispose ensuite le tout sur la grille d'un fourneau et on en-

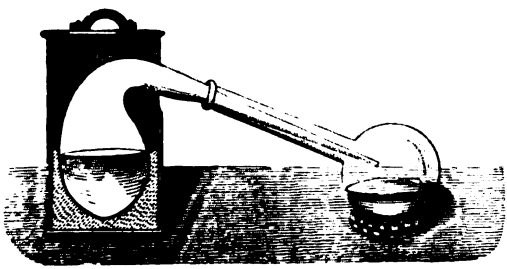


Fig. 14. — Purification de l'acide sulfurique.

toure la boîte de charbons incandescents. Le sable étant mauvais conducteur de la chaleur, les parties de la cornue qui s'échaufferont les premières seront les parties supérieures, entourées d'une couche moins épaisse de sable à cause du diamètre plus grand de la cornue. L'ébullition de l'acide sulfurique se fera donc par la partie supérieure et la distillation aura lieu sans soubresauts (Blondlot). On

Digitized by Google

recueille l'acide sulfurique dans un ballon qu'on adapte, sans bouchon ni lut, au col de la cornue. Il est préférable de faire arriver le col de la cornue dans un tube de verre mince d'environ un mètre de long et légèrement incliné. L'acide sulfurique se condense dans le col de la cornue et dans le tube de verre et coule goutte à goutte à l'extrémité de ce tube. On peut le recevoir directement dans un flacon. On évite ainsi la rupture du ballon qui a souvent lieu par suite de la température élevée à laquelle se trouve l'acide qui tombe du col de la cornue dans le ballon.

d. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide sulfurique est un liquide incolore, inodore, d'une consistance huileuse. Il est plus lourd que l'eau. Sa densité à 12° est de 1,84. Il bout à 325°, se solidifie à — 34°. D'après Marignac, cet acide renfermerait encore un peu d'eau.

2° Chimiques. — L'acide sulfurique se combine à l'eau avec un grand dégagement de chaleur. Le mélange occupe après le refroidissement un volume moins considérable que la somme des volumes des deux liquides; il y a donc eu contraction. On connaît un hydrate de l'acide sulfurique dans lequel l'eau joue le rôle d'eau de cristallisation et qui cristallise vers 0°. Cet hydrate a pour formule : $SO^4H^2 + H^2O$. On connaît un second hydrate ayant pour formule : $SO^4H^2 + 2H^2O$.

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau est souvent employée pour dessécher certains corps. Cette affinité est telle que l'acide sulfurique carbonise certaines substances organiques en déterminant la formation d'eau aux dépens de l'hydrogène et de l'oxygène que ces substances renferment. Le sucre, le bois, sont ainsi carbonisés par l'acide sulfurique.

Lorsqu'on chauffe l'acide sulfurique avec des corps avides d'oxygène, tels que le charbon, le soufre, le mercure, le cuivre, il est réduit et transformé en anhydride sulfureux. (V. § 32.) L'hydrogène et l'acide sulfhydrique réduisent également l'acide sulfurique, surtout sous l'influence de la chaleur.

L'acide sulfurique est un acide bibasique; il peut donc former deux espèces de sels : des sulfates acides $SO^2\left\{\begin{matrix}OM'\\OH\end{matrix}\right.$ et des sulfates neutres $SO^2\left\{\begin{matrix}OM'\\OM'\end{matrix}\right.$.

Deux molécules d'acide sulfurique peuvent se combiner

Digitized by Google

en perdant une molécule d'eau et former ainsi un premier anhydride $\begin{matrix} SO^2 \\ SO^2 \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}$. Ce premier anhydride est encore un acide bibasique ; c'est l'*acide disulfurique*. On le connaît généralement sous le nom d'*acide sulfurique de Nordhausen*.

On l'obtient par la calcination du sulfate de fer desséché.

Cet acide constitue un liquide oléagineux, généralement coloré en brun et qui répand à l'air des fumées blanches. Il est employé pour dissoudre l'indigo.

Lorsqu'on le chauffe, il se dédouble en acide sulfurique et en un 2e anhydride, l'*anhydride sulfurique* SO^3.

$$\underbrace{\begin{matrix} SO^2 \\ SO^2 \end{matrix}\!\!\left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}\right.}_{\text{Acide disulfurique.}} = \underbrace{SO^3}_{\text{Anhydride sulfurique.}} + \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}}$$

L'anhydride sulfurique cristallise en aiguilles blanches fusibles à 25°. Il entre en ébullition vers 46°. C'est un corps très-avide d'eau. Projeté dans ce liquide, il produit un sifflement semblable à celui que donne l'immersion d'un fer rouge et passe à l'état d'acide sulfurique :

$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2$$

e. Caractères. — 1° *L'acide sulfurique précipite en blanc le chlorure de baryum. Le précipité est insoluble dans beaucoup d'eau* (1) *et dans l'acide azotique.*

2° *Le précipité de sulfate de baryum, calciné avec un mélange de charbon et de carbonate de sodium, est réduit à l'état de sulfure facilement reconnaissable.* (V. § 30, p. 119.)

f. Toxicologie. — L'acide sulfurique, comme l'acide chlorhydrique, est un caustique puissant. Les antidotes qu'il faut employer sont les mêmes que ceux qui servent à combattre l'empoisonnement par l'acide chlorhydrique.

Quant à la recherche de l'acide sulfurique, elle ne peut se faire directement dans les matières suspectes, à l'aide du

(1) L'acide chlorhydrique peut en effet également précipiter le chlorure de baryum qui est insoluble dans cet acide. Mais le précipité se redissout par l'addition d'eau.

Digitized by Google

chlorure de baryum. Ces matières renferment, en effet, toujours des sulfates. Il faut donc isoler l'acide sulfurique. Pour cela, les matières vomies ou le contenu de l'estomac sont introduits dans une cornue munie d'un récipient et chauffée au-dessous de 110°. Il passera à la distillation de l'eau et de l'acide chlorhydrique provenant de l'action de l'acide sulfurique sur les chlorures qui existent toujours dans l'économie. Le liquide qui reste dans la cornue est traité par quatre fois son volume d'alcool qui dissout seulement l'acide sulfurique et laisse les sulfates. Le liquide ainsi débarrassé des sulfates est soumis à l'évaporation au bain-marie et laisse de l'acide sulfurique pour résidu. On caractérise cet acide comme il a été dit plus haut.

§ 37. — Sulfates.

a. Procédés de préparation. — On obtient les sulfates :

1° *En faisant agir l'acide sulfurique sur les métaux.* Le fer et le zinc se dissolvent dans l'acide sulfurique étendu et froid. Les sulfates de mercure et de cuivre se préparent aussi par ce procédé, en chauffant ces métaux avec de l'acide sulfurique concentré et chaud ; dans ce cas, il se dégage de l'anhydride sulfureux.

2° *En traitant par l'acide sulfurique les oxydes, carbonates sulfures ou chlorures métalliques.*

On fabrique industriellement les sulfates de magnésium et d'aluminium en dissolvant la magnésie ou l'alumine dans l'acide sulfurique, le sulfate de sodium en traitant le chlorure de sodium par l'acide sufurique (V. § 11, p. 40.), etc.

3° *Certains sulfates insolubles s'obtiennent par précipitation en traitant une solution d'un sel du métal dont on veut le sulfate par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble.* Ex. : sulfate de baryum, sulfate de plomb.

4° *Enfin, quelques sulfates s'obtiennent par l'oxydation des sulfures correspondants.* (V. § 30, p. 119.) Ex. : sulfate de fer, sulfate de cuivre.

b. Propriétés. 1° Physiques. — *Les sulfates non basiques et non décomposables par l'eau sont tous solubles, excepté le sulfate de baryum et le sulfate de plomb.* Ceux de calcium et de strontium sont très-peu solubles dans l'eau.

2° Chimiques. — Les sulfates, comme les chlorures,

Digitized by Google

peuvent s'unir entre eux pour former des sels doubles. Un grand nombre de ces sels cristallisent avec 6 molécules d'eau :

$$(MgSO^4 + Na^2SO^4 + 6\ H^2O)$$

$$(ZnSO^4 + K^2SO^4 + 6\ H^2O), \text{ etc.}$$

Nous verrons plus loin que certains métaux tétratomiques forment des groupements hexatomiques par l'échange de deux atomicités entre deux atomes de métal $(Fe — Fe)^{vi}$. Les sulfates de ces groupements hexatomiques ont pour formule générale : $(M^2)^{vi}(SO^4)^3$, possèdent une réaction acide et forment avec les sulfates alcalins une classe de sulfates doubles solubles, connus sous le nom d'aluns et cristallisant avec 24 molécules d'eau de cristallisation :

$$((Al^2)^{vi}\ (SO^4)^3 + SO^4K^2 + 24\ H^2O)$$

Alun d'aluminium et de potassium. (Alun ordinaire.)

$$(Al^2)^{vi}\ (SO^4)^3 + SO^4Na^2 + 24\ H^2O$$

Alun d'aluminium et de sodium.

$$(Cr^2)^{vi}\ (SO^4)^3 + SO^4K^2 + 24\ H^2O$$

Alun de chrome.

$$(Fe^2)^{vi}\ (SO^4)^3 + SO^4K^2 + 24\ H^2O$$

Alun de fer, etc.

Les sulfates des métaux diatomiques forment aussi fréquemment des combinaisons moléculaires avec les oxydes métalliques. Ces combinaisons sont connues sous le nom de sulfates-basiques. On connaît un sulfate basique de zinc $(SO^4Zn+ZnO)$, un sulfate trimercurique $(HgSO^4)+2HgO)$ (turbith minéral). Les sulfates basiques sont insolubles dans l'eau.

Les sulfates alcalins, alcalino-terreux et le sulfate de plomb ne sont pas altérés par la chaleur. Les autres sulfates sont décomposés par la calcination. Il se dégage de l'anhydride sulfurique ou de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène, et il reste un résidu d'oxyde ou de métal, si l'oxyde lui-même est réductible par la chaleur seule.

Les sulfates calcinés avec du charbon sont, en général, réduits à l'état de sulfure. (V. § 30, p. 116.)

Certains sulfates sont décomposés par l'eau. Le sulfate mercurique, par exemple, donne, en présence de ce liquide,

Digitized by Google

un sulfate acide soluble et un sulfate basique (turbith minéral) insoluble.

c. Caractères. — 1° *L'acide sulfurique concentré est sans action sur les sulfates.*

2° *Les sulfates, comme l'acide sulfurique* (V. § 36, p. 129), *précipitent en blanc le chlorure de baryum. Le précipité est insoluble dans beaucoup d'eau et dans l'acide azotique.*

3° *Les sulfates calcinés avec du charbon et un peu de carbonate de sodium sont réduits à l'état de sulfure alcalin.* On fait l'essai en introduisant le mélange de sulfate, de charbon et de carbonate de sodium dans une petite cavité creusée dans un morceau de charbon et chauffant le tout à l'aide du chalumeau. On fait intervenir le carbonate de sodium parce que le sulfate se trouve réduit dans ce cas à l'état de sulfure alcalin soluble. Les sulfures étant presque tous insolubles, on obtiendrait la plupart du temps un sulfure insoluble par la calcination du sulfate avec le charbon et même quelquefois le métal libre.

§ 38. — Relations des métalloïdes diatomiques.

Les deux corps simples, oxygène et soufre, dont l'étude a été faite dans les pages qui précèdent, offrent des relations intéressantes entre eux et avec deux autres éléments, trop peu importants pour nous arrêter, le sélénium et le tellure. C'est surtout entre les trois derniers de ces métalloïdes, soufre, sélénium et tellure, que les rapports sont étroits.

a) 1° L'oxygène est gazeux, le soufre, le sélénium et le tellure sont solides à la température ordinaire.

2° Les points de fusion des trois derniers éléments sont respectivement 120°, 211° et 500°. Ils forment donc une série croissante régulière.

3° La même gradation s'observe entre les densités du soufre, du sélénium et du tellure, qui sont 2, 4,3 et 6,2.

4° Les poids atomiques de ces métalloïdes subissent la même marche ascendante. Le poids atomique de l'oxygène est 16 ; les poids atomiques du soufre, du sélénium et du tellure sont 32, 80 et 129.

La moyenne arithmétique des poids atomiques du soufre et du tellure $\frac{32+129}{2}$ est 80,5, soit sensiblement le poids

Digitized by Google

atomique du sélénium. On remarquera aussi que le poids atomique du soufre est le double de celui de l'oxygène.

b) Les propriétés chimiques de ces métalloïdes présentent également d'étroites analogies.

1° Ils se combinent à l'hydrogène, mais plus volume à volume et sans condensation, comme les métalloïdes monoatomiques. Un volume de ces éléments à l'état gazeux s'unit à deux volumes d'hydrogène pour former deux volumes du composé hydrogéné à l'état gazeux. Il y a donc contraction d'un tiers.

Les composés ainsi formés ont pour formule H^2O, H^2S, H^2Se, H^2Te. Ce ne sont plus des acides puissants, comme les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique ; mais des acides faibles : acides sulfhydrique, sélenhydrique, tellurhydrique. L'eau est neutre aux papiers réactifs, mais jouit des propriétés d'un acide faible et présente de grandes analogies chimiques avec les acides hydrogénés des métalloïdes de la famille de l'oxygène.

2° Les acides sulfhydrique , sélenhydrique et tellurhydrique sont tous trois gazeux, fétides, vénéneux, inflammables et peu solubles dans l'eau.

3° Les mêmes analogies se retrouvent dans les composés oxygénés du soufre, du sélénium et du tellure.

On connaît les anhydrides sulfureux, sélénieux et tellureux : SO^2, SeO^2, TeO^2. Ils sont tous trois facilement volatils, s'unissent à l'eau pour former des acides bibasiques. On ne connaît que les sels de l'acide sulfureux.

Les anhydrides sulfurique et tellurique [1] ont pour formule SO^3 et TeO^3. Ils s'unissent également à l'eau pour former des acides bibasiques. Ils se décomposent au rouge en perdant de l'oxygène.

4° Les sulfates, séléniates et tellurates sont, en général, isomorphes.

Enfin, ces quatre métalloïdes jouent le rôle d'éléments diatomiques. Dans quelques rares composés ils affectent les allures d'éléments tétravalents. Ex. : SCl^4, $SeCl^4$, $TeCl^4$.

---

[1] L'anhydride sélénique n'est pas connu.

Digitized by Google

3e FAMILLE. — MÉTALLOÏDES TRIATOMIQUES

§ 39. — AZOTE.

Découvert par Rutherford en 1772.— *Étymologie :* de α privatif, et ζωη, vie. Nom donné par Lavoisier parce que ce gaz constitue la portion de l'air inapte à entretenir la vie. — *Poids atomique :* 14. — *Poids moléculaire :* 28.

a. État naturel. — L'azote est un des éléments constituants d'un grand nombre de corps qui se trouvent dans l'économie animale. Il entre dans la composition de l'ammoniaque, de l'albumine, de la fibrine, etc.

L'azote libre ne paraît pas exister à l'état de pureté dans la nature. Il se trouve en grande quantité dans l'air atmosphérique dont il constitue environ les $\frac{4}{5}$. Lorsque l'air est confiné avec des matières oxydables, comme dans certaines mines de sulfure de fer ou de sulfure de cuivre, l'oxygène est absorbé et les proportions de l'azote dans ces atmosphères augmentent considérablement. L'oxygène disparaît même quelquefois totalement et l'azote n'est plus mélangé que de petites quantités d'anhydride carbonique et d'autres gaz.

Dans l'économie animale on trouvera nécessairement de l'azote libre partout où pénètre l'air atmosphérique ; c'est-à-dire dans les poumons, le sang et le tube digestif.

b. Préparation. — On obtient le plus habituellement l'azote en enlevant l'oxygène à l'air atmosphérique. Un grand nombre de substances jouissent de cette propriété.

1° On place sur la cuve à eau une petite capsule renfermant du phosphore que l'on enflamme ; puis on recouvre la capsule d'une cloche remplie d'air. Les bords de la cloche doivent plonger dans l'eau. Le phosphore, en brûlant, s'empare de l'oxygène et se transforme en acides phosphoreux et phosphorique. La cloche renferme, lorsque la combustion du phosphore est terminée, de l'azote mélangé de fumées des acides phosphorique et phosphoreux, de traces d'anhydride carbonique que l'air renferme toujours, et d'un peu de vapeur d'eau. On purifie le gaz en le faisant traverser une série de tubes en U, après l'avoir préalablement lavé en le

Digitized by Google

faisant passer à travers un flacon laveur renfermant de l'eau, où il se débarrasse des acides phosphoreux et phosphorique. Les tubes en U doivent contenir de la potasse caustique qui retient l'anhydride carbonique, et du chlorure de calcium ou de la chaux vive pour retenir la vapeur d'eau. Les dernières traces d'oxygène peuvent être retenues en faisant passer l'azote dans une boule de Liebig (*fig.* 15) contenant une dissolution alcaline d'acide pyrogallique. (V. § 23, p. 80.)

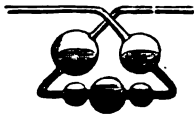


Fig. 15.
Boule de Liebig.

2° On prépare encore l'azote en quantités considérables en faisant passer un courant d'air préalablement débarrassé, comme il vient d'être dit, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau, dans un tube chauffé au rouge et contenant de la tournure de cuivre. Le cuivre s'oxyde en fixant l'oxygène, et l'azote se dégage à l'autre extrémité du tube.

3° L'azote s'obtient encore lorsqu'on fait bouillir une solution concentrée d'azotite d'ammonium.

$$\underbrace{AzO^2AzH^4}_{\text{Azotite d'ammonium.}} = \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}}$$

L'azotite d'ammonium est difficile à préparer. On le remplace par un mélange d'azotite de potassium et de chlorure ammonique.

Il se forme alors de l'azotite d'ammonium par double décomposition, et cet azotite se décompose au fur et à mesure de sa formation.

$$AzO^2K + AzH^4Cl = KCl + AzO^2AzH^4.$$

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'azote est un gaz incolore, inodore, insipide. Sa densité est de 0,97. Il est permanent et très-peu soluble dans l'eau.

2° Chimiques. — L'azote ne brûle pas et n'entretient pas la combustion.

Les affinités de ce gaz sont très-faibles. L'azote ne se combine directement qu'à un petit nombre de corps. Sous l'influence de la chaleur, il s'unit au bore (azoture de bore) et au charbon préalablement mêlé à du carbonate de potassium. (V. *Cyanogène.*)

Digitized by Google

L'azote s'unit également à l'oxygène sous l'influence de l'étincelle électrique; mais la présence d'une base puissante paraît nécessaire à la production de cette combinaison. Il se forme dans ces circonstances de petites quantités d'un azotate.

En présence de vapeur d'eau et sous la même influence, l'azote s'unit à l'hydrogène et à l'oxygène et il se forme un peu d'azotate d'ammonium.

L'hydrogène libre est sans action sur l'azote. L'hydrogène naissant s'unit à cet élément pour donner naissance à de l'ammoniaque.

d. Caractères. — On reconnaît l'azote des autres gaz surtout à ses caractères négatifs.

1° *Il éteint les corps en combustion, mais ne brûle pas lui-même.* (Car. dist. d'avec l'hydrogène.)

2° *Il ne trouble pas l'eau de chaux.* (Car. dist. d'avec l'anhydride carbonique.)

e. Physiologie. 1° Origine. — L'azote qui existe dans les poumons y pénètre avec l'air atmosphérique pendant l'inspiration. Le sang qui circule dans les capillaires qui entourent les alvéoles pulmonaires se charge d'azote en même temps qu'il fixe l'oxygène. (V. § 23, p. 84.)

L'azote se trouve aussi parmi les gaz de l'estomac et de l'intestin. En effet, pendant la déglutition il y a toujours de notables quantités d'air qui pénètrent avec les aliments dans l'estomac.

2° État. — L'azote se dissout dans le plasma sanguin. Le fait est incontestable. Mais, d'après Fernet, le coefficient de solubilité de l'azote dans le sérum est, à très-peu de chose près, égal au coefficient de solubilité de ce gaz dans l'eau. D'autre part, Setschenow prétend que le sang dissout plus d'azote que ne le ferait l'eau, toutes choses étant égales d'ailleurs. Il faudrait donc conclure de ces deux faits que le globule intervient dans l'absorption de l'azote par le sang, ce qui n'a pas encore été démontré directement.

3° Élimination. — L'azote qui pénètre dans le poumon par l'inspiration en sort pendant l'expiration. De petites quantités de ce gaz sont éliminées par la peau. Enfin l'azote qui se trouve dans les gaz intestinaux est éliminé avec ceux-ci par l'anus. Les quantités d'azote qui se trouvent dans l'air inspiré et dans l'air expiré sont, à très-peu près, les mêmes. On ne saurait donc affirmer d'une façon certaine

Digitized by Google

qu'il y a normalement augmentation ou diminution d'azote dans les gaz provenant de l'expiration.

f. Action sur l'économie. — Le rôle de l'azote est surtout passif. Il semble n'exister dans l'air atmosphérique que pour diluer l'oxygène. Nous avons vu, en effet, qu'on pouvait, sans inconvénient pour la vie des animaux, remplacer, dans l'air atmosphérique, l'azote par l'hydrogène. (V. § 8, p. 33.) Les animaux plongés dans une atmosphère d'azote pur périssent par défaut d'oxygène. Ils sont asphyxiés.

Il importe toutefois d'ajouter que, dans certaines conditions anormales, les animaux semblent emprunter de l'azote à l'atmosphère. Cela a lieu surtout chez les oiseaux tenus longtemps à jeun.

COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 40. — Ammoniaque.

AzH^3.

Découvert par Priestley en 1774. — *Étymologie :* de Ammon. (L'extraction du sel ammonique se faisait, dans les temps anciens, près du temple de Jupiter Ammon.) — *Poids moléculaire :* 17.

a. État naturel; emploi en médecine. — L'ammoniaque se trouve en petites quantités dans l'air atmosphérique, surtout à l'état d'azotate d'ammonium, dans l'eau de pluie, dans l'eau provenant de la fonte de la neige. L'eau de mer, un grand nombre d'eaux de source, le sol contiennent des sels ammoniacaux.

On trouve encore des composés ammoniacaux dans le suc des plantes, dans les liquides de l'économie, notamment dans l'urine, dans les excréments. Le chlorure ammonique s'extrayait autrefois, par sublimation, de la fiente de chameau.

Le gaz ammoniac est un excitant local d'abord ; il devient un stimulant général lorsqu'il a pénétré dans l'appareil sanguin. Aussi fait-on souvent respirer de l'ammoniaque pour combattre la syncope, le vertige, l'asphyxie par certains gaz.

On prescrit l'ammoniaque en solution aqueuse étendue, à l'intérieur, comme stimulant.

En solution concentrée, l'ammoniaque est un caustique

Digitized by Google

puissant. On l'emploie contre les morsures des vipères et les piqûres des insectes.

A titre de caustique, l'ammoniaque est aussi employée dans la médication révulsive. Elle produit rapidement la vésication (vésicatoire ammoniacal).

Enfin l'ammoniaque administrée à l'intérieur jouit de la propriété de dissiper l'ivresse.

b. Modes de production. — L'ammoniaque se forme dans un grand nombre de circonstances :

1° *L'azote et l'hydrogène s'unissent à l'état gazeux sous l'influence de l'étincelle électrique et en présence d'un acide. L'hydrogène naissant se combine également à l'azote.* Aussi chaque fois que le fer, le zinc s'oxydent à l'air humide, il y a formation de petites quantités d'ammoniaque, par suite de la décomposition de l'eau dont l'hydrogène s'unit à l'azote.

2° *L'action de l'hydrogène naissant sur les combinaisons oxygénées de l'azote donne également naissance à de l'ammoniaque.* Aussi chaque fois que l'on ajoute un azotate, par exemple, à un mélange qui dégage de l'hydrogène, il se forme de l'ammoniaque? (V. *Azotates?*)

3° *La putréfaction et la calcination des matières organiques azotées constituent une des sources les plus importantes des sels ammoniacaux.* On obtenait autrefois des sels ammoniacaux, comme produit accessoire de la préparation du noir animal, en calcinant des os en vases clos.

La distillation sèche de la corne de cerf donne naissance à du carbonate ammonique impur, connu en pharmacie sous le nom de *sel volatil de corne de cerf.* Enfin, on obtient de grandes quantités d'ammoniaque par la distillation de la houille dans la fabrication du gaz de l'éclairage. On recueille le gaz ammoniac dans de l'acide chlorhydrique, et le chlorure ammonique obtenu est purifié par cristallisation. C'est de cette source que provient aujourd'hui la presque totalité de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux employés dans l'industrie.

4° *Presque tous les composés organiques azotés et tous les sels ammoniacaux dégagent de l'ammoniaque lorsqu'on les chauffe plus ou moins fortement avec une base puissante.*

c. Préparation. — *On prépare l'ammoniaque en chauffant un mélange de chlorure ammonique et de chaux éteinte.*

$$\underbrace{2\,AzH^4Cl}_{\text{Chlorure d'ammonium.}} + \underbrace{CaO^2H^2}_{\text{Hydrate de calcium.}} = \underbrace{CaCl^2}_{\text{Chlorure de calcium.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Digitized by Google

On dessèche l'ammoniaque en la faisant passer sur de la chaux vive qu'on dispose le plus souvent par fragments dans le ballon au fond duquel se trouve le mélange de chlorure d'ammonium et de chaux éteinte. On recueille le gaz ammoniac sec sur la cuve à mercure.

Pour obtenir une dissolution aqueuse d'ammoniaque, on dirige le courant gazeux dans une série de flacons de Woulf remplis aux trois quarts d'eau distillée.

d. Impuretés. — L'ammoniaque liquide [1] du commerce est souvent colorée en jaune par des matières orga-

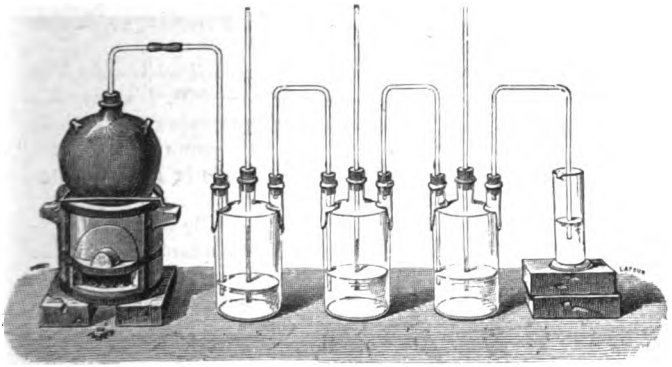


Fig. 16. — **Préparation de l'ammoniaque liquide.**

niques et renferme les sels que contenait l'eau qui a servi à sa préparation.

L'ammoniaque préparée comme il a été dit plus haut, et dissoute dans de l'eau distillée, ne doit laisser aucun résidu lorsqu'on l'évapore sur la lame de platine. Traitée par de l'acide azotique en excès, elle ne doit pas se colorer en rouge (produits bitumineux), ni précipiter l'azotate d'argent (chlorures) et le chlorure de baryum (sulfates). L'ammoniaque est souvent carbonatée ; dans ce cas, elle donne un précipité blanc de carbonate de calcium avec l'eau de chaux.

e. Propriétés. 1° Physiques. — L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur piquante caractéristique, qui

[1] Dissolution du gaz ammoniac dans l'eau.

Digitized by Google

provoque le larmoiement, d'une saveur caustique. La densité du gaz ammoniac est de 0,589. Ce gaz est excessivement soluble dans l'eau. Un volume d'eau absorbe à 0° plus de mille volumes de gaz ammoniac et cette absorption est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et d'une augmentation notable du volume du liquide. La solution d'ammoniaque est un liquide incolore, limpide, d'une odeur suffocante, d'une réaction alcaline très-prononcée. Son poids spécifique varie entre 0,850 et 1,000 et est, par conséquent, en raison inverse de sa concentration. L'ammoniaque liquide du Codex marque 0,92 au densimètre. Lorsqu'on chauffe la dissolution aqueuse d'ammoniaque, le gaz s'en dégage en totalité.

Le gaz ammoniac n'est pas permanent. Il se liquéfie à la température de — 40° et se solidifie à — 80°. L'ammoniaque liquéfiée absorbe, pour passer à l'état gazeux, une grande quantité de chaleur. On a utilisé cette propriété de l'ammoniaque pour produire artificiellement de la glace (appareil Carré).

L'alcool, certains chlorures, notamment le chlorure d'argent, absorbent également de grandes quantités de gaz ammoniac.

2° Chimiques. — Sous l'influence de la chaleur ou d'un grand nombre d'étincelles électriques, l'ammoniaque se décompose en ses éléments, azote et hydrogène, de telle sorte que 2 volumes de gaz ammoniac produisent 3 volumes d'hydrogène et un volume d'azote. La formule de ce corps est donc AzH^3.

Le gaz ammoniac éteint les corps en combustion et ne brûle pas à l'air, mais il brûle dans une atmosphère d'oxygène.

Le chlore décompose l'ammoniaque en lui enlevant son hydrogène et mettant l'azote en liberté. (V. § 10, p. 37.)

$$8\,AzH^3 + 3\,Cl^2 = 6\,AzH^4Cl + Az^2.$$

Un excès de chlore agit sur le chlorure d'ammonium formé et donne un liquide oléagineux qui détone avec une extrême violence sous les plus faibles influences. Ce corps est le *chlorure d'azote.*

$$AzH^4Cl + Cl^6 = 4\,HCl + AzCl^3.$$

Lorsqu'on fait digérer de l'iode en poudre avec une dis-

Digitized by Google

solution d'ammoniaque, l'iode se transforme en une poudre noire qui, desséchée, détone par le frottement; ce corps, connu sous le nom d'*iodure d'azote*, a, d'après Bunsen, la formule : $Az H^3$, $Az I^3$.

L'ammoniaque s'unit directement aux acides, et les corps ainsi formés sont de véritables sels, comparables aux sels de potassium avec lesquels ils présentent de nombreux cas d'isomorphisme. (V. *Ammonium*.)

f. Caractères. — L'ammoniaque se reconnaît aux caractères suivants :

1° *Elle possède une odeur caractéristique;*

2° *Bleuit le papier rouge de tournesol;*

3° *Précipite en blanc le sublimé corrosif* (v. *Mercure*) ;

4° *Précipite en brun le réactif de Nessler.* Le réactif de Nessler s'obtient en dissolvant jusqu'à refus de l'iodure mercurique dans une dissolution d'iodure de potassium et ajoutant au mélange une dissolution de potasse caustique.

g. Toxicologie. 1° Action sur l'économie. — Le gaz ammoniac peut être respiré sans inconvénients lorsqu'il est mélangé de beaucoup d'air; sa dissolution, très-étendue, peut être ingérée à petites doses, comme il a été dit, sans déterminer d'accidents.

Il n'en est plus de même lorsqu'on respire le gaz ammoniac à forte dose ou qu'on ingère quelques grammes d'une dissolution concentrée. L'ammoniaque est alors un poison irritant très-énergique; $\frac{1}{50}$ de ce gaz dans l'air atmosphérique tue rapidement un oiseau.

2° Antidotes. — Le traitement de l'empoisonnement par l'ammoniaque consiste dans l'administration de boissons acidulées, par exemple d'eau tiède vinaigrée. L'acide ainsi administré neutralise l'ammoniaque qui se trouve encore dans le tube digestif.

3° Recherche. — La recherche de l'ammoniaque doit se faire immédiatement, parce que ce gaz disparaît rapidement et que, d'autre part, il se produit de l'ammoniaque dans la putréfaction des matières organiques azotées. Si l'autopsie est faite peu de temps après la mort, la recherche est des plus simples. On introduit les matières suspectes avec un peu d'eau dans une cornue munie d'un récipient et on distille. Le liquide qui se condense dans le récipient renferme de l'ammoniaque en dissolution, et la présence de ce corps peut être démontrée facilement, comme il a été dit plus haut. (*Ib., f.*)

Digitized by Google

§ 41. — COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE.

L'azote forme avec l'oxygène les combinaisons suivantes

$$\begin{array}{ll} & \left\{\begin{array}{ll} Az^2O & \text{Oxyde azoteux (protoxyde d'azote)}; \\ Az^2O^2 & \text{Oxyde azotique (bioxyde d'azote)}; \\ Az^2O^3 & \text{Anhydride azoteux}; \end{array}\right. \\ AzO \text{ ou} & \\ AzO^2 \text{ ou} & \left\{\begin{array}{ll} Az^2O^4 & \text{Anhydride hypoazotique (peroxyde d'azote)}; \\ Az^2O^5 & \text{Anhydride azotique.} \end{array}\right. \end{array}$$

Les trois derniers termes sont des anhydrides qui, sous l'influence de l'eau, donnent des acides; à l'anhydride Az^2O^3 correspond l'acide azoteux AzO^2H, acide très-peu stable, mais dont les dérivés métalliques sont connus.

A l'anhydride Az^2O^5 correspond l'acide azotique.

$$\underbrace{Az^2O^5}_{\text{Anhydride azotique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\,AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}}$$

L'anhydride hypoazotique ou peroxyde d'azote est un anhydride mixte, comparable au peroxyde de chlore. Il donne, en fixant les éléments d'une molécule d'eau, de l'acide azoteux et de l'acide azotique.

$$\underbrace{Cl^2O^4}_{\text{Peroxyde de chlore.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{ClO^2H}_{\text{Acide chloreux.}} + \underbrace{ClO^3H}_{\text{Acide chlorique.}}$$

$$\underbrace{Az^2O^4}_{\text{Peroxyde d'azote.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{AzO^2H}_{\text{Acide azoteux.}} + \underbrace{AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}}$$

Nous verrons plus loin les anomalies que présentent les acides de l'azote, au point de vue de leur constitution, en étudiant les relations qui existent entre les métalloïdes de la troisième famille.

Digitized by Google

§ 42. — Protoxyde d'azote.

Az^2O.

Découvert par Priestley en 1772. — *Synonymie :* **oxyde azoteux, gaz hilarant.** — *Poids moléculaire :* **44.**

a. Emploi en médecine. — Le protoxyde d'azote, inspiré pendant quelques instants, produit une ivresse agréable, suivie d'anesthésie, d'où le nom de *gaz hilarant*. Aussi s'est-on servi de ce gaz pour obtenir l'insensibilité dans quelques opérations chirurgicales. On s'en sert encore aujourd'hui pour l'extraction des dents.

Toutefois, d'après les recherches de Jolyet et Blanche, le protoxyde d'azote n'a pas d'action propre sur l'économie. L'anesthésie qu'il détermine, lorsqu'on le respire pur, est la conséquence de l'asphyxie causée par le manque d'oxygène. En effet, lorsque le protoxyde d'azote est mélangé d'oxygène, il est sans action sur les animaux, qui peuvent respirer, sans qu'il y ait aucun symptôme d'empoisonnement, une atmosphère artificielle dans laquelle le protoxyde d'azote remplace l'azote, autrement dit, qui renferme près de 80 pour 100 de gaz hilarant.

On a prescrit quelquefois à l'intérieur la dissolution aqueuse de protoxyde d'azote comme agent d'oxydation.

b. Préparation. — *On prépare le protoxyde d'azote en décomposant l'azotate d'ammonium par la chaleur.*

$$\underbrace{AzO^3AzH^4}_{\text{Azotate d'ammonium.}} = \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Az^2O}_{\text{Protoxyde d'azote.}}$$

On recueille le gaz sur de l'eau salée ou sur le mercure.

c. Impuretés et purification. — L'azotate d'ammonium se décompose déjà à 200°. Si la température atteint 250°, la décomposition est plus complexe ; il se forme du bioxyde d'azote, de l'azote et de l'ammoniaque. Si l'azotate d'ammonium est impur et renferme du chlorure d'ammonium, le protoxyde d'azote est en outre souillé par du chlore.

On purifie le protoxyde d'azote en le faisant passer dans

Digitized by Google

une éprouvette, F (*fig.* 17), renfermant de la pierre-ponce imprégnée de potasse caustique qui retient le chlore, puis dans une deuxième éprouvette, P, contenant des cristaux de sulfate ferreux où le gaz se débarrasse du bioxyde d'azote

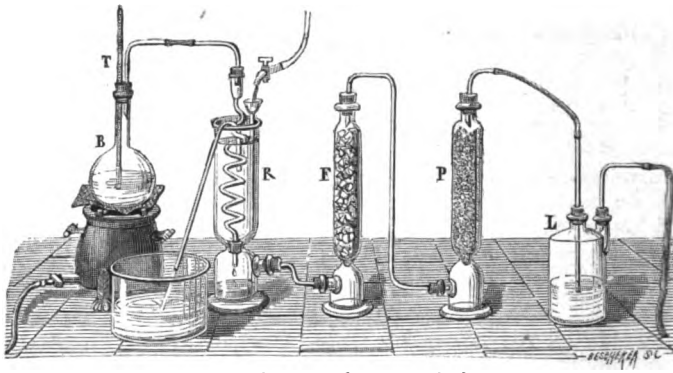


Fig. 17. — **Préparation du protoxyde d'azote.**

(V. § 43), enfin dans un flacon laveur, L, renfermant un peu d'eau qui dissout l'ammoniaque. L'eau qui se forme par la décomposition de l'azotate d'ammonium se condense dans le serpentin R qu'il faut avoir soin de refroidir.

d. Propriétés. 1° Physiques. — Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, d'une saveur légèrement sucrée. Sa densité est de 1,527. Il est un peu soluble dans l'eau. Un volume d'eau dissout à 0° 1,3 volumes de protoxyde d'azote. Ce gaz est un peu plus soluble dans l'alcool. Soumis à une pression de 30 atmosphères et à la température de 0°, le protoxyde d'azote se liquéfie. Le protoxyde d'azote liquide bout à la température de — 88° et produit en s'évaporant rapidement un froid tel qu'une partie du liquide se solidifie. Le protoxyde d'azote solide mélangé de sulfure de carbone et évaporé dans le vide produit un froid de — 140°, température la plus basse qu'on ait pu atteindre.

2° Chimiques. — Le protoxyde d'azote est décomposé facilement par les corps avides d'oxygène. Les charbons ardents brûlent dans le protoxyde d'azote, et même avec plus d'éclat que dans l'air, par suite de la plus forte proportion d'oxygène. La combustion du soufre, du phosphore,

Digitized by Google

du sodium, etc., s'opère également dans le protoxyde d'azote; ces propriétés rapprochent le protoxyde d'azote de l'oxygène.

e. Caractères. — On reconnaît le protoxyde d'azote aux caractères suivants :

1° *Il rallume une allumette présentant un point en ignition.*

2° *Le bioxyde d'azote, lorsqu'on le fait passer dans une éprouvette remplie de protoxyde d'azote, ne se transforme pas en vapeurs rutilantes.* (Car. dist. d'avec l'oxygène.) Le protoxyde d'azote ne détermine donc pas, comme l'oxygène, l'oxydation du bioxyde d'azote.

§ 43. — Bioxyde d'azote.

AzO.

Étudié d'abord par Priestley. — *Poids moléculaire :* 30.

a. Préparation et propriétés. — *Le bioxyde d'azote s'obtient en faisant agir de l'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau et froid sur de la tournure de cuivre.*

$$\underbrace{3Cu}_{\text{Cuivre.}} + \underbrace{8AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} = \underbrace{3(AzO^3)^2Cu}_{\text{Azotate de cuivre.}} + \underbrace{4H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2AzO}_{\text{Bioxyde d'azote.}}$$

Le bioxyde d'azote est un gaz incolore, très-peu soluble dans l'eau, permanent.

On ne connaît ni son odeur ni sa saveur. Il jouit en effet de la propriété caractéristique de se combiner à l'oxygène libre en donnant naissance à du peroxyde d'azote.

$$2AzO + O^2 = Az^2O^4.$$

L'acide azotique le dissout facilement en se colorant en brun, vert ou bleu, suivant la concentration.

Le bioxyde d'azote entretient encore la combustion du phosphore et du charbon. Ses propriétés comburantes sont moindres que celles du protoxyde d'azote.

Enfin, le bioxyde d'azote est absorbé en grande quantité par les dissolutions des sels ferreux qui se colorent en brun presque noir.

b. Action sur l'économie. — L'hémoglobine du globule

Digitized by Google

sanguin forme avec le bioxyde d'azote une combinaison analogue à celle qu'elle forme avec l'oxygène. *L'oxyhémo-*

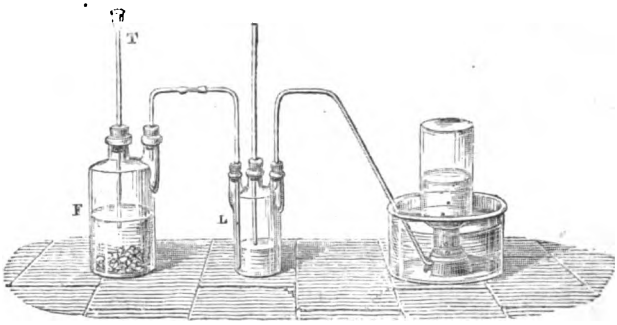


Fig. 18. — Préparation du bioxyde d'azote.

globine et *l'hémoglobine bioxyazotée* sont isomorphes et renferment un même volume d'oxygène ou de bioxyde d'azote. Le bioxyde d'azote chasse l'oxygène de l'oxyhémoglobine.

On comprend donc que l'inspiration de bioxyde d'azote soit très-dangereuse, d'autant plus que ce gaz se transforme en vapeurs rutilantes au contact de l'oxygène et que les vapeurs rutilantes sont elles-mêmes très-toxiques.

§ 44. — Anhydride azoteux; acide azoteux et azotites.

L'anhydride et l'acide azoteux sont très-instables et ne présentent pas grand intérêt pour le médecin.

On trouve fréquemment de petites quantités d'azotites dans les eaux de pluie. La formation des azotites peut avoir lieu par l'oxydation de l'ammoniaque. La mousse de platine transforme en effet, au contact de l'oxygène de l'air, l'ammoniaque en azotite d'ammonium. Schœnbein admet un autre mode de production de l'azotite d'ammonium dans l'air atmosphérique. Ce sel se formerait, d'après ce chimiste, par l'union de l'azote aux éléments de l'eau pendant les oxydations à l'air des matières avides d'oxygène.

$$Az^2 + 2H^2O = AzO^2AzH^4.$$

Digitized by Google

Le peroxyde d'azote, traité par l'eau, donne un mélange d'acide azotique et d'acide azoteux. Mais ce dernier est très-instable et se décompose lui-même, à la température ordinaire, en bioxyde d'azote et acide azotique.

$$\underbrace{3\,AzO^2H}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} + \underbrace{2\,AzO}_{\text{Bioxyde d'azote.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

La décomposition du peroxyde d'azote par l'eau est donc représentée par la formule :

$$\underbrace{3\,Az^2O^4}_{\text{Peroxyde d'azote.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{4\,AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} + \underbrace{2\,AzO}_{\text{Bioxyde d'azote.}}$$

En présence des bases, le peroxyde d'azote donne, au contraire, un mélange d'azotate et d'azotite.

$$\underbrace{Az^2O^4}_{\text{Peroxyde d'azote.}} + \underbrace{2KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{AzO^3K}_{\text{Azotate de potassium.}} + \underbrace{AzO^2K}_{\text{Azotite de potassium.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Lorsqu'au lieu de faire agir l'eau à la température ordinaire sur le peroxyde d'azote, on ajoute un peu d'eau glacée à du peroxyde d'azote liquide et entouré d'un mélange réfrigérant, on obtient de l'anhydride ou de l'acide azoteux sous forme d'un liquide bleu très-stable.

Les azotites sont des sels bien définis. On obtient ces sels en chauffant les azotates. Les azotites de sodium et de potassium surtout s'obtiennent facilement par ce moyen.

Les azotites normaux sont tous solubles. Chauffés fortement, ils se décomposent et dégagent un mélange d'oxygène et d'azote. Il reste de l'oxyde du métal ou le métal lui-même si l'oxyde est réductible par la chaleur.

Traités par l'acide sulfurique, les azotites dégagent immédiatement des vapeurs rutilantes. L'acide azoteux mis en liberté par l'acide sulfurique se décompose, comme il a été dit, en bioxyde d'azote, et celui-ci, au contact de l'oxygène de l'air, donne des vapeurs rutilantes.

Digitized by Google

§ 45. — Peroxyde d'azote.

Az^2O^4.

Synonymie : **Anhydride hypoazotique, vapeurs rutilantes.**

Nous avons déjà vu que le peroxyde d'azote s'obtenait par l'action de l'oxygène sur le bioxyde d'azote.

$$2\,AzO + O^2 = Az^2O^4.$$

On prépare encore ce corps par l'action de la chaleur sur l'azotate de plomb bien desséché.

$$2\,(AzO^3)^2Pb = 2\,PbO + 2\,Az^2O^4 + O^2.$$

A une température inférieure à — 9°, le peroxyde d'azote est un corps cristallisé en prismes incolores. Au-dessus de — 9°, c'est un liquide jaunâtre qui se fonce de plus en plus à mesure que la température s'élève. Ce liquide entre en ébullition à 22°. Les vapeurs de peroxyde d'azote sont irrespirables. Elles sont caustiques ainsi que leur odeur. Le peroxyde d'azote peut être, en effet, considéré comme un anhydride mixte d'acide azoteux et d'acide azotique et se transforme en présence de l'eau, comme il a été dit (V. § 41, p. 142), en acide azotique et en bioxyde d'azote. Aussi le peroxyde d'azote détruit-il rapidement les tissus animaux. Il produit, lorsqu'on respire ses vapeurs, une violente inflammation de la muqueuse et du parenchyme pulmonaire. Des cas de mort ont été observés à la suite d'inspirations de vapeurs rutilantes.

§ 46. — Acide azotique.

AzO^3H.

Décrit dès le VIIIe siècle par l'alchimiste Geber. — *Synonymie :* Acide nitrique, eau-forte. — *Poids moléculaire :* 63.

a. État naturel ; emploi en médecine et en pharmacie. — Nous avons vu (§ 39, p. 136) que l'oxygène et l'azote s'unissent en présence d'une base sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, en donnant naissance à un

Digitized by Google

azotate. D'autre part, on comprend facilement que l'ammoniaque, en présence de l'oxygène et au contact des corps poreux, s'oxyde et se transforme en acide azotique. Dans les laboratoires on réalise l'expérience en dirigeant un mélange d'oxygène et de gaz ammoniac à travers un tube renfermant de la mousse de platine qu'on chauffe légèrement. On comprend donc que l'acide azotique combiné aux bases soit très-répandu dans la nature. On en trouve de petites quantités dans l'air atmosphérique, dans l'eau de pluie, dans l'eau de certains puits, dans le sol, là où des matières azotées se décomposent au contact de l'oxygène et de corps poreux. Il existe, au Chili et au Pérou, des gisements considérables d'azotate de sodium. Cet azotate de sodium sert à la préparation de l'acide azotique.

L'acide azotique et les azotates n'existent pas normalement dans l'économie animale. Les azotates peuvent y pénétrer accidentellement et en petite quantité avec les aliments ou l'eau, mais ils sont éliminés rapidement. On a rencontré des azotates dans les sucs des plantes, surtout des plantes à racines bulbeuses et charnues.

L'acide azotique est quelquefois employé comme caustique. Étendu de beaucoup d'eau, on s'en sert comme astringent

On fait usage de l'acide azotique pour préparer l'*alcool nitrique* et un grand nombre d'azotates dont quelques-uns sont employés en médecine.

b. Préparation. — *On prépare l'acide azotique en décomposant l'azotate de sodium ou celui de potassium par l'acide sulfurique.* (V. *Lois de Berthollet,* p. 23.)

$$\underbrace{AzO^3Na}_{\text{Azotate de sodium.}} + \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} + \underbrace{SO^4HNa}_{\text{Sulfate acide de sodium.}}$$

L'opération se fait, dans les laboratoires, dans une cornue de verre bouchée à l'émeri et à laquelle on adapte un récipient. On chauffe doucement la cornue, et l'acide azotique qui prend naissance vient se condenser dans le récipient qu'il faut avoir soin de refroidir. Au commencement et à la fin de l'opération apparaissent souvent des vapeurs rutilantes. Les premières sont produites par la décomposition de l'acide azotique, en présence d'un excès d'acide sulfuri-

Digitized by Google

rique, en eau, oxygène et peroxyde d'azote; les secondes proviennent de la décomposition des dernières traces d'acide azotique sous l'influence de l'élévation de température.

c. Impuretés et purification. — L'acide azotique ainsi préparé est presque toujours souillé par un peu d'*acide*

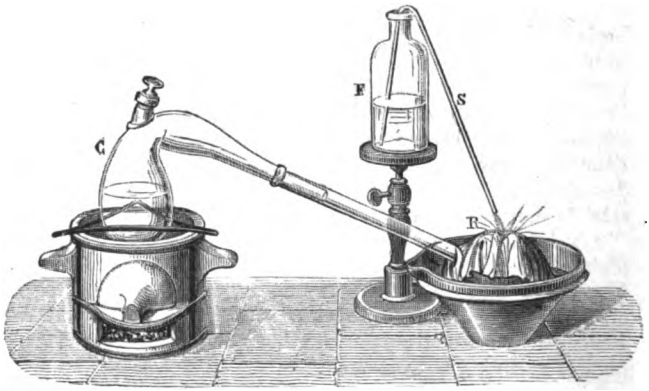


Fig. 19. — **Préparation de l'acide azotique.**

sulfurique entraîné mécaniquement à la distillation, par de l'*acide chlorhydrique* provenant des chlorures que renferme l'azotate de sodium, par des *vapeurs rutilantes* dues à la décomposition de l'acide azotique au commencement et à la fin de l'opération.

On purifie l'acide azotique de la manière suivante: *On sépare le chlore par un léger excès d'azotate d'argent* (V. § 11, p. 44), *l'acide sulfurique par le nitrate de baryum* [1] *et on redistille.* Quant aux vapeurs rutilantes, on en débarrasse l'acide azotique en le chauffant et en y faisant passer un courant d'anhydride carbonique. L'acide azotique peut encore renfermer de l'*iode* à l'état d'acide iodique, s'il provient de l'azotate de sodium naturel. L'acide iodique ne passe pas à la distillation.

Enfin, l'acide ainsi préparé renferme une certaine quantité d'eau. Pour obtenir l'acide azotique *normal,* il faut mêler l'acide provenant de l'action de l'acide sulfurique sur

[1] C'est aussi à l'aide de l'azotate d'argent et du sel de baryum qu'on s'assure de la pureté de l'acide azotique.

Digitized by Google

l'azotate de sodium à son volume d'acide sulfurique concentré, distiller le mélange et recueillir un volume de liquide égal au quart du volume total. L'acide ainsi obtenu est chargé de vapeurs rutilantes dont on le débarrasse, comme il a été dit plus haut, en faisant passer à chaud un courant d'anhydride carbonique.

d. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide azotique pur, sans mélange d'eau, que nous appellerons *acide azotique normal,* est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une odeur très-caustique. Il colore la peau en jaune et désorganise les tissus. Sa densité est de 1,52. Il bout à 86° en se décomposant en partie, et, à mesure qu'il bout, le point d'ébullition s'élève par suite de la formation d'eau aux dépens de la partie de l'acide azotique décomposée et de la combinaison de cette eau avec l'acide non altéré. Cet acide normal est également décomposé en eau, peroxyde d'azote et oxygène, par la lumière. Il cristallise à — 49°.

L'*acide azotique fumant* du commerce est de l'acide normal, chargé de vapeurs rutilantes et obtenu par la distillation d'un mélange d'acide sulfurique et d'azotate de sodium en excès.

L'acide normal AzO^3H est soluble dans l'eau avec laquelle il forme un hydrate défini $AzO^3H + 3\,H^2O$ qui bout à 126° et qui possède une densité de 1,42. C'est cet hydrate qui constitue l'acide azotique officinal. Il est beaucoup plus stable que l'acide normal.

2° Chimiques. — L'acide azotique est un puissant agent d'oxydation. Presque tous les métalloïdes le décomposent en s'emparant d'une partie de son oxygène et se transformant en acides. Les métaux agissent également sur l'acide azotique, à l'exception de l'or, du platine et de quelques autres métaux nobles, et forment des oxydes métalliques qui, en présence de l'acide non décomposé, donnent des azotates. L'étain et l'antimoine sont oxydés par l'acide azotique de moyenne concentration et transformés en anhydrides stannique et antimonique insolubles. Toutes ces réactions sont accompagnées d'un dégagement de bioxyde d'azote ; quelquefois le gaz qui se dégage est du protoxyde d'azote ou même de l'azote ; enfin le fer et le zinc peuvent, lorsqu'ils agissent sur l'acide azotique très-étendu, déterminer la réduction de l'acide jusqu'à sa transformation en ammoniaque. L'action de l'acide azotique varie encore suivant la température et le degré de concentration. L'acide

Digitized by Google

normal agit souvent moins énergiquement que l'acide à 3 molécules d'eau. Le fer, par exemple, réagit énergiquement sur l'acide étendu et est sans action sur l'acide concentré ; de plus, si après l'avoir laissé pendant quelque temps en contact avec de l'acide azotique normal, on le plonge dans de l'acide étendu, il n'est plus attaqué même par ce dernier ; il est devenu *passif*. Il suffit alors de toucher ce *fer passif* avec un fil de cuivre, de platine ou même avec du fer non rendu passif, pour que l'attaque ait lieu immédiatement.

L'acide chlorhydrique réagit à une douce température sur l'acide azotique. Il se forme du chlore et du bioxyde d'azote d'après l'équation :

$$\underbrace{2\,AzO^4H}_{\text{Acide azotique.}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{3\,Cl^2}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{4\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2\,AzO}_{\text{Bioxyde d'azote.}}$$

Si le mélange des acides chlorhydrique et azotique renferme en outre un métal, le chlore à l'état naissant agira énergiquement sur le métal. Aussi ce mélange dissout-il l'or et le platine que ne dissout ni l'acide chlorhydrique, ni l'acide azotique. La propriété de dissoudre l'or, le *roi des métaux*, a fait donner le nom d'*eau régale* au mélange des acides chlorhydrique et azotique. L'eau régale dont on se sert habituellement est un mélange de 4 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique. Elle est également un puissant agent d'oxydation, le chlore s'emparant de l'hydrogène de l'eau dont l'oxygène devient libre, et se porte sur les substances oxydables en contact avec l'eau régale. On se sert quelquefois de l'eau régale pour détruire les matières organiques.

Enfin l'action oxydante de l'acide azotique s'exerce énergiquement sur les matières organiques. Les tissus animaux et végétaux sont détruits, l'indigo est décoloré promptement par cet acide.

e. Caractères. — 1° *L'acide azotique, au contact du cuivre ou du mercure, dégage des vapeurs rutilantes.* (V. § 43, p. 14.)

2° *Il colore en jaune les tissus organiques* (*flanelle*, *plume d'oie*) *et décolore l'indigo.*

3° *Il colore en rose ou en brun une bouillie formée par de l'acide sulfurique et du sulfate ferreux pulvérisé.*

Digitized by Google

4° *Il produit, au contact de la brucine, une coloration rouge très-intense.*

f. Toxicologie. — L'acide azotique, comme les acides chlorhydrique et sulfurique, est un *caustique puissant,* et le traitement de l'empoisonnement par l'acide azotique est le même que celui des empoisonnements par ces deux acides.

Quant à la recherche de l'acide azotique dans un cas d'empoisonnement, elle se fait de la manière suivante : Les organes suspects sont divisés, recouverts d'eau et neutralisés par du marbre blanc (carbonate de calcium). On évapore le tout au bain-marie et on épuise le résidu par de l'alcool qui dissout l'azotate de calcium qui s'est formé. On évapore le liquide alcoolique préalablement filtré et on reprend par l'eau. Dans le liquide ainsi obtenu se trouve l'azotate de baryum dont la présence est facile à démontrer. (V. § 47, ci-après.)

§ 47. — Azotates.

a. Procédés de préparation. — On obtient les azotates :

1° *En faisant agir l'acide azotique sur les métaux.* On prépare par ce procédé la plupart des azotates. Ex : azotates d'argent, mercureux, mercurique, de bismuth, etc.

2° *En traitant par l'acide azotique les oxydes et les carbonates métalliques.* L'azotate d'ammonium, qui sert à préparer le protoxyde d'azote, s'obtient en neutralisant l'ammoniaque par l'acide azotique.

b. Propriétés. 1° Physiques. — *Tous les azotates neutres sont solubles dans l'eau.*

Les azotates sont des sels cristallisables ; leurs solutions ont en général une saveur fraîche et salée. Presque tous les azotates sont fusibles.

2° Chimiques. — Tous les azotates se décomposent par la chaleur et laissent pour résidu un oxyde ou le métal si l'oxyde est réductible par la chaleur. Les azotates alcalins se transforment en azotites, sous l'influence d'une calcination modérée, et dégagent en même temps de l'oxygène. Chauffés avec des substances combustibles, les azotates oxydent violemment ces matières, souvent avec explosion. Les azotates fusent lorsqu'on les projette sur des charbons incandescents.

c. Caractères. — L'acide sulfurique déplace l'acide azo-

Digitized by Google

tique de ses sels. Le mélange d'acide sulfurique et d'un azotate acquiert donc les propriétés de l'acide azotique, ce qui permet de caractériser facilement les azotates. En effet, de l'acide sulfurique auquel on ajoute de petites quantités d'un azotate *dégage des vapeurs rutilantes lorsqu'on y ajoute de la tournure de cuivre, décolore l'indigo, produit une coloration brune avec le sulfate ferreux et colore la brucine en rouge* comme l'acide azotique. (V. § 46, p. 152.)

§ 48. — PHOSPHORE.

Découvert par Brandt en 1669. — *Poids atomique :* 31. — *Poids moléculaire :* 124.

a. État naturel ; emploi en médecine. — Le phosphore ne se trouve pas à l'état de liberté dans la nature, à cause de sa grande affinité pour l'oxygène. Il est très-répandu au contraire à l'état de phosphates métalliques. Les phosphates constituent un aliment indispensable aux végétaux, qui les enlèvent au sol, et aux animaux, qui les trouvent dans les végétaux ou les autres animaux dont ils se nourrissent. Le phosphore existe à l'état de combinaison dans le sang, dans l'urine, dans le cerveau, dans les nerfs, dans les os dont l'élément minéral est constitué, en majeure partie, par du phosphate de calcium.

Le phosphore a été employé en médecine dès le XVIIe siècle. On se sert rarement aujourd'hui du phosphore comme médicament. Il doit être administré avec prudence, car il agit énergiquement sur l'organisme, et à une dose même assez faible, est un violent poison. On le prescrit en dissolution dans l'huile d'olives (huiles phosphorées).

b. Préparation. — *On prépare le phosphore en réduisant à une haute température le métaphosphate de calcium par le charbon.*

Les diverses combinaisons du phosphore avec l'oxygène et les métaux alcalino-terreux se comportent d'une manière différente sous l'influence du charbon et de la chaleur. Le phosphate tricalcique $(PhO^4)^2Ca^3$ n'est pas décomposé par sa calcination avec du charbon. Le métaphosphate de calcium (V. *Phosphates*), au contraire, est réduit partiellement par le charbon. Les deux tiers du phosphore sont mis en

Digitized by Google

liberté et le troisième tiers reste irréductible en combinaison avec l'oyygène et tout le calcium, à l'état de phosphate tricalcique d'après la formule :

$$\underbrace{3\,(PhO^3)^2Ca}_{\text{Métaphosphate de calcium.}} + \underbrace{10\,C}_{\text{Charbon.}} = \underbrace{(PhO^4)^2Ca^3}_{\text{Phosphate tricalcique.}} + \underbrace{10\,CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{Ph^4}_{\text{Phosphore.}}$$

La première phase de l'extraction du phosphore est donc la préparation du métaphosphate de calcium. On se sert pour cela des os qui, comme nous l'avons vu, contiennent de fortes proportions de phosphate tricalcique. Les os sont calcinés pour détruire la matière organique. La cendre d'os, qui renferme du phosphate de calcium et du carbonate de calcium. est traitée par de l'acide sulfurique qui transforme le carbonate de calcium en sulfate de calcium presque complétement insoluble, avec dégagement d'anhydride carbonique, et le phosphate tricalcique en phosphate monocalcique ou phosphate acide de calcium.

$$\underbrace{(PhO^4)^2Ca^3}_{\text{Phosphate tricalcique.}} + \underbrace{2\,SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{2\,SO^4Ca}_{\text{Sulfate de calcium.}} + \underbrace{(PhO^4)^2H^4Ca}_{\text{Phosphate monocalcique.}}$$

Le phosphate acide de calcium est soluble; on filtre donc, de façon à séparer le sulfate de calcium insoluble. On évapore la solution et on mélange le résidu avec du charbon, puis on chauffe. Sous l'influence de la chaleur, le phosphate acide de calcium perd de l'eau et donne du métaphosphate.

$$\underbrace{(PhO^4)^2H^4Ca}_{\text{Phosphate acide de calcium.}} = \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{(PhO^3)^2Ca}_{\text{Métaphosphate.}}$$

Le mélange de métaphosphate de calcium et de charbon est introduit dans des cornues en grès dont le col s'engage dans des récipients en cuivre contenant de l'eau et que l'on porte au rouge. Le phosphore mis en liberté se volatilise et se condense dans le récipient.

c. Purification. — Le phosphore ainsi préparé est mélangé de matières étrangères. On le purifie en le fondant dans de l'eau chaude, et après y avoir ajouté du noir ani-

Digitized by Google

mal, on l'exprime sous l'eau, à travers une peau de chamois.

On achève souvent cette purification en distillant le phosphore dans un courant d'hydrogène. Cette opération est dangereuse. Il est bon que la cornue soit disposée dans une boîte en tôle remplie de sable, comme pour la distillation de l'acide sulfurique. (V. § 36, p. 127.) On coule le phosphore sous l'eau, dans des moules cylindro-coniques, et c'est sous cette forme qu'il est livré au commerce.

d. Propriétés. 1° Physiques. — Le phosphore *ordinaire* est un corps solide, blanc jaunâtre, transparent, lorsqu'il est récemment fondu. Sa densité est de 1,82 à 1,84. Il fond à 44° et bout à 290°. Lorsqu'il a été fondu, il reste souvent liquide à une température bien inférieure à son point de fusion, c'est-à-dire qu'il subit facilement le phénomène de la surfusion. Le phosphore est insoluble dans l'eau. Il est soluble dans le sulfure de carbone qui est son meilleur dissolvant. L'alcool, l'éther, les huiles grasses, le chroroforme dissolvent également de petites quantités de phosphore. Ce métalloïde cristallise très-facilement. On obtient le phosphore en cristaux octaédriques ou en dodécaèdres par l'évaporation lente de sa dissolution dans le sulfure de carbone. On obtient surtout de très-beaux cristaux de phosphore par sublimation. Il suffit d'introduire dans un tube scellé à la lampe des morceaux de phosphore et de chauffer entre 40 et 60° la partie inférieure du tube pour voir, petit à petit, se former à la partie supérieure et froide du tube de beaux cristaux de phosphore (Blondlot). Le phosphore, en effet, quoiqu'il n'entre en ébullition qu'à la température de 290°, émet des vapeurs à la température ordinaire. Enfin la tendance à la cristallisation du phosphore est telle, qu'il suffit d'introduire dans un tube scellé renfermant du chloroforme ou un autre dissolvant du phosphore, un bâton de ce métalloïde pour voir se former sur le bâton et sur les parois du tube des cristaux de phosphore qui grossissent en même temps que le bâton diminue. Dans ce cas, ce n'est ni par sublimation, ni par évaporation du dissolvant que le phosphore cristallise (Blondlot et Engel).

Le phosphore qui est resté pendant quelque temps sous l'eau se recouvre d'une couche blanche de cristaux microscopiques.

On peut diviser le phosphore en le fondant dans de l'eau tiède et en l'agitant avec l'eau dans un flacon jusqu'à complet refroidissement.

Digitized by Google

2° Chimiques. — Le trait caractéristique de l'histoire du phosphore est sa puissante affinité pour l'oxygène. Il s'enflamme à l'air à une température peu supérieure à son point de fusion et brûle avec une flamme très-éclairante. Le produit de sa combustion est de l'acide phosphorique. Aussi faut-il manier ce corps avec précaution et le conserver sous l'eau ; il s'enflamme, en effet, par le frottement et même spontanément, la chaleur dégagée par son oxydation lente étant suffisante, souvent, pour déterminer la combustion vive. Les brûlures par le phosphore sont très-dangereuses, car l'acide phosphorique, qui est un caustique puissant, reste dans les plaies qu'il irrite violemment. Le phosphore très-divisé s'enflamme spontanément à la température ordinaire, au contact de l'air. Il suffit, par exemple, de verser sur du papier une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone pour que ce papier prenne feu par suite du dépôt de phosphore divisé que laisse sur le papier le sulfure de carbone en s'évaporant.

Le phosphore luit dans l'obscurité. C'est là un phénomène de combustion lente. Le phosphore émet en effet des vapeurs à la température ordinaire, et ces vapeurs subissent une combustion lente au contact de l'oxygène de l'air. Le phosphore n'est plus lumineux dans l'azote, dans l'hydrogène ou dans le vide barométrique, et si l'on abandonne un bâton de phosphore au contact d'une quantité limitée d'air, l'oxygène de cet air finit par disparaître complétement en se combinant au phosphore. Sous la pression ordinaire, le phosphore ne luit pas dans l'*oxygène pur* à une température *inférieure* à 45°. La phosphorescence n'a lieu que si l'on raréfie l'oxygène ou, ce qui revient au même, si l'on y mélange un gaz inerte, tel que l'azote ou l'anhydride carbonique. Enfin certains corps, le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther et surtout les vapeurs d'essences de térébenthine, empêchent la phosphorescence et en même temps l'absorption de l'oxygène par le phosphore ; c'est là une preuve de plus que la phosphorescence est bien la conséquence d'une oxydation lente. On réalise l'expérience de la manière suivante : Dans deux tubes à essais renfermant de l'air, on introduit deux bâtons de phosphore et l'on touche les parois de l'un des tubes avec une baguette de verre imprégnée d'essence de térébenthine, puis on retourne sur la cuve à eau les tubes à essais en marquant, à l'aide d'un index, la hauteur à laquelle s'élève le liquide dans le tube. Après

Digitized by Google

quelque temps, on constatera que l'absorption de l'oxygène a eu lieu dans le tube qui n'a pas été touché avec la baguette imprégnée d'essence de térébenthine. Dans le second tube, au contraire, le niveau de l'eau ne change pas. En regardant les tubes dans l'obscurité on constatera également la phosphorescence, exclusivement dans le premier. La combustion lente du phosphore est accompagnée d'une odeur alliacée caractéristique.

Le produit de la combustion vive du phosphore est, avons-nous dit, l'anhydride phosphorique qui, en présence de l'eau, se transforme en acide phosphorique.

Les agents d'oxydation, l'acide azotique par exemple, transforment également le phosphore en acide phosphorique. Lorsque le phosphore subit l'oxydation lente au contact de l'air humide, il se forme, en même temps que de l'acide phosphorique, de l'acide phosphoreux et même de petites quantités d'acide hypophosphoreux (V. *Acide phosphatique*), probablement par réduction de l'acide phosphorique en présence de l'excès de phosphore. (V. plus bas.)

L'avidité du phosphore pour l'oxygène est telle que ce métalloïde se comporte comme un réducteur énergique. Il réduit les sels d'or, de platine, de mercure et de cuivre. Il suffit de plonger un bâton de phosphore dans une dissolution bleue de sulfate de cuivre pour voir la liqueur se décolorer et le cuivre recouvrir le bâton de phosphore. Le phosphore détermine dans l'azotate d'argent un précipité de phosphure d'argent. Il réduit l'acide phosphorique lui-même à la température ordinaire et le transforme partiellement en acide phosphoreux au bout d'un certain temps (R. Engel).

Enfin, lorsqu'on mélange le phosphore avec des corps riches en oxygène, tels que le chlorate de potassium ou l'azotate de potassium, la masse s'enflamme et détone par le choc [1].

Le phosphore ne s'unit pas directement à l'azote. Il se combine avec énergie au chlore (V. § 50), au brome, à l'iode, au soufre.

Lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse, de soude, de baryte, ou, en général, d'une

---

[1] Les allumettes se composent d'un morceau de bois imprégné à son extrémité de soufre ou de cire pour faciliter la combustion, et recouvert d'une pâte formée précisément de phosphore, de minium, de salpêtre et de colle forte. Le minium et le salpêtre sont des corps oxydants qui favorisent l'inflammation du phosphore par le frottement.

Digitized by Google

base soluble, il se forme de l'hydrogène phosphoré, un hypophosphite et un peu de phosphate. (V. § 26, p. 106.)

e. Toxicologie. 1° Action sur l'économie. — Le phosphore, absorbé à l'état de vapeurs diluées dans l'air, comme cela arrive dans les fabriques d'allumettes chimiques, occasionne des maux de tête et d'estomac et peu à peu une altération complète de la santé. Le teint des ouvriers exposés aux vapeurs de phosphore devient jaune. Mais l'accident le plus grave et qui met souvent assez longtemps à se déclarer, est la nécrose des os maxillaires.

Ingéré à faible dose, le phosphore est un excitant des organes génitaux. A plus forte dose, le phosphore est un poison violent. L'empoisonnement par ce métalloïde offre des formes différentes. Il est accompagné tantôt de vomissements, de diarrhée et puis d'ictère. Tantôt il affecte la forme nerveuse ; il y a prostration, délire, puis coma et mort. Enfin quelquefois des hémorrhagies multiples amènent la mort. Cet empoisonnement est ordinairement lent. La mort n'arrive que deux ou trois jours, et quelquefois seulement cinq ou six mois après l'ingestion du poison.

A l'autopsie on observe, comme lésion constante et pour ainsi dire spécifique, la dégénérescence graisseuse du foie, du rein, du cœur et des muscles en général.

2° Antidotes. — Dans un cas d'empoisonnement par le phosphore, il faut avant tout se hâter d'amener l'évacuation du poison par l'administration de vomitifs et de purgatifs.

Plusieurs substances ont été préconisées comme antidotes du phosphore. C'est surtout l'*essence de térébenthine* qui a été indiquée, dans ces derniers temps, comme contre-poison de ce métalloïde. Des expériences ont été faites par Personne sur des chiens empoisonnés par le phosphore. Quatre sur cinq furent sauvés par l'administration d'essence de térébenthine, alors que tous les chiens à qui on avait donné la même dose de phosphore, mais sans administration d'essence de térébenthine, succombèrent. L'essence de térébenthine est employée depuis assez longtemps avec succès dans les fabriques d'allumettes, pour préserver les ouvriers des suites de l'inspiration des vapeurs de phosphore. Ce contre-poison a été découvert par hasard. D'après Personne, le phosphore est toxique parce qu'il absorbe l'oxygène et empêche l'hématose. Dès lors l'action de l'essence de térébenthine s'explique, car nous avons vu (p. 157) que cette substance empêche l'absorption de l'oxygène par le phos-

Digitized by Google

phore. Le phosphore peut donc être éliminé par les urines sans causer d'accidents.

Eulenburg et Vohl ont indiqué le *charbon animal* comme contre-poison du phosphore, le charbon animal jouissant de la propriété d'absorber ce corps.

3° Recherche. — La recherche du phosphore ne peut donner de résultats que peu de temps après l'empoisonnement, alors que le métalloïde n'a pas encore été complétement oxydé et transformé en acide phosphorique. Cet acide existe, en effet, à l'état de sel, dans toutes les parties du corps humain ; on ne saurait donc rien conclure de sa présence. La découverte du phosphore, contenu à l'état métalloïdique dans les organes de l'homme, est chose facile.

a) *Procédé de Mitscherlich.* — Le procédé de Mitscherlich est fondé sur les deux faits suivants : le phosphore passe à la distillation avec la vapeur d'eau ; les vapeurs de phosphore ainsi entraînées luisent dans l'obscurité.

Il suffit donc de distiller des matières contenant un peu de phosphore avec de l'eau en quantité suffisante pour observer dans l'obscurité une lueur phosphorescente à l'endroit où le tube de verre condensateur est baigné supérieurement par l'eau froide du réfrigérant Liebig. Cette lueur est vacillante ; elle se déplace dans le tube, occupe souvent un espace assez considérable et dure très-longtemps. L'appareil dans lequel se fait ordinairement la distillation est représenté par la figure 20 et se comprend sans description.

La vapeur d'eau condensée dans le flacon placé à l'extrémité de l'appareil, a entraîné, comme il a été dit, du phosphore. La quantité de ce corps est souvent assez grande pour former dans le flacon de petits globules de phosphore. Le phosphore métalloïdique servira de pièce à conviction. Lorsque le phosphore n'est pas en quantité suffisante pour se réunir ainsi en petits globules, le liquide contenu dans le flacon possède l'odeur caractéristique du phosphore et par l'agitation dans l'obscurité présente encore le phénomène de la phosphorescence. L'*odeur* et la *phosphorescence* sont deux signes très-précis et les plus importants de la présence du phosphore.

Le liquide du flacon peut encore servir à deux autres réactions. 1° Il précipite l'azotate d'argent. (Le phosphore et l'acide phosphoreux, un des produits de l'oxydation du phosphore, déterminent une précipitation.) Cette réaction est importante. Le précipité formé par l'action du phosphore

Digitized by Google

peut être employé, après avoir été soigneusement lavé, à démontrer la présence de ce corps par le procédé Blondlot et Dussart [1]. (V. p. 162.)

2° On ajoute au liquide de l'acide azotique, qui oxyde le phosphore et l'acide phosphoreux. On obtient ainsi de l'acide

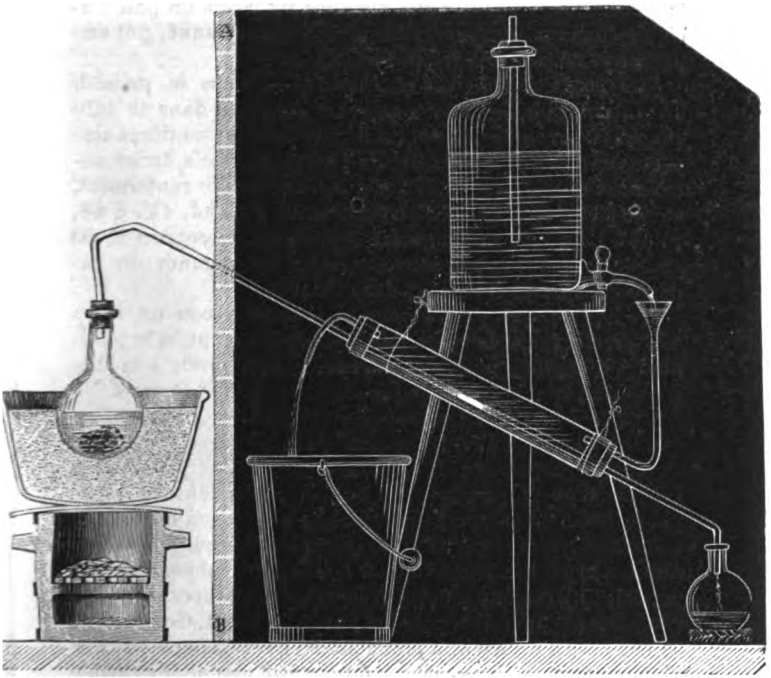


Fig. 20. — Appareil de Mitscherlich.

phosphorique dont on démontre la présence à l'aide du molybdate d'ammonium. (V. § 55, p. 176.) Cette dernière réaction n'est pas recommandable. Quand il y a beaucoup de phosphore, elle est parfaitement inutile. La lueur et l'odeur sont tellement intenses qu'il n'y a pas d'erreur possible. Quand il y a peu de phosphore, on perd la matière qui ne

[1] Ce précipité est, en effet, du phosphure d'argent. (V. *ibid.*, *d*, p. 158.)

Digitized by Google

peut servir à un deuxième contrôle possible avec la première réaction, et les propriétés du précipité formé par le molybdate d'ammonium ne sont pas des signes aussi probants de la présence du phosphore que la lueur, l'odeur et la coloration de la flamme de l'hydrogène. (V. p. 163.)

Une dernière remarque. Il est important, avant d'opérer la distillation, d'ajouter aux matières suspectes un peu d'acide sulfurique. On neutralise ainsi l'ammoniaque, qui empêcherait la lueur de se produire.

b) *Procédé de Blondlot et Dussart.* — Dans le procédé de Mitscherlich, les lueurs peuvent manquer dans le tube condensateur, alors même qu'il y a dans les matières suspectes une certaine quantité de phosphore. Cela arrive notamment quand les matières que l'on distille renferment, en même temps que du phosphore, de l'alcool. (V. § 48, p. 157.) Ce cas se rencontre fréquemment, comme il est aisé de le comprendre; souvent même les organes du cadavre sont livrés à l'expert dans l'alcool.

Le liquide qui s'est condensé dans le flacon est alors très-précieux. On le traite par l'azotate d'argent, et le phosphure d'argent qui prend naissance peut servir à la diagnose du phosphore par le procédé Blondlot et Dussart.

Ce procédé trouve encore son application, alors même que le phosphore s'est transformé en acide phosphoreux par oxydation incomplète. Il est fondé sur le principe suivant : L'hydrogène qui traverse un liquide renfermant du phosphore brûle avec une flamme présentant en son centre une coloration verte très-nette. L'acide phosphoreux et le phosphure d'argent donnent lieu au même phénomène. Blondlot produit l'hydrogène au sein même des substances phosphorées, dans l'appareil représenté par la figure 21. Cet appareil se compose d'un flacon à production d'hydrogène, dont l'une des tubulures est exactement fermée par une allonge rodée à l'émeri. L'hydrogène se dégage par l'autre tubulure, passe à travers un tube en U renfermant de la chaux destinée à retenir l'hydrogène sulfuré, et arrive à l'extrémité d'une pointe de platine où on l'allume. Le tube de platine est relié au tube en U par un caoutchouc qui peut être comprimé par une pince. On empêche ainsi le dégagement de l'hydrogène dont la pression fait monter le liquide dans l'allonge de verre. On obtient, par cet artifice, une certaine quantité de gaz qu'on peut laisser échapper partiellement, de façon à constater plusieurs fois la coloration de la flamme.

Digitized by Google

La pointe de platine est indispensable. Avec une pointe de verre, la coloration jaune produite par la soude du verre masquerait la teinte verte.

L'hydrogène sulfuré, d'après une remarque de Blondlot, empêche la coloration verte de la flamme de l'hydrogène

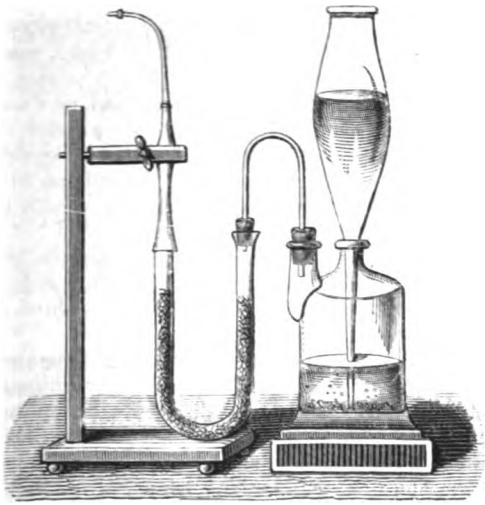


Fig. 21. — Appareil de Blondlot.

Or, on sait que l'hydrogène peut renfermer de l'acide sulfhydrique. (V. § 8, p. 31.) C'est pour cela qu'il faut avoir soin de retenir cet hydrogène sulfuré, en faisant passer l'hydrogène dans un tube en U renfermant de la chaux.

Le zinc du commerce renfermant souvent du phosphore, il est important d'employer du zinc chimiquement pur et de l'essayer avant l'introduction des matières suspectes. Frésenius et Mohr ont construit des appareils ingénieux pour appliquer le procédé de Blondlot et Dussart. Nous ne pouvons insister que sur la méthode en général.

f. Modifications allotropiques du phosphore. — Phosphore rouge. — Sous l'influence des rayons directs du soleil, le phosphore subit une modification importante. Il devient rouge, opaque, insoluble dans le sulfure de carbone, etc.

Digitized by Google

On obtient surtout de grandes quantités de *phosphore rouge* en maintenant pendant quelques heures, à l'abri du contact de l'air, du phosphore ordinaire à la température de 230-250°. On débarrasse ce phosphore rouge des dernières traces de phosphore ordinaire qu'il pourrait renfermer, en le lavant avec du sulfure de carbone. (Schrœtter.)

Le phosphore rouge diffère par ses propriétés physiques et chimiques du phosphore ordinaire. Il est rouge, sans éclat, d'une densité de 2 environ, insoluble dans le sulfure de carbone, inoxydable à l'air, non phosphorescent, ne s'enflamme qu'à 260°, température à laquelle il fond, à l'abri de l'air, en se convertissant en phosphore blanc. Les propriétés chimiques sont les mêmes que celles du phosphore ordinaire; mais ses affinités sont, en général, moindres. Enfin le phosphore rouge n'est pas vénéneux.

Brodie a obtenu, en faisant agir de petites quantités d'iode sur du phosphore blanc, un phosphore rouge différant par quelques caractères du phosphore obtenu par la méthode de Schrœtter.

Enfin, dans quelques circonstances, on a obtenu un phosphore noir qui ne semble pas être une modification allotropique du phosphore. Lorsqu'on distille du phosphore ordinaire avec des traces de mercure et qu'on refroidit subitement ce phosphore fondu sous l'eau, il se prend subitement en une masse noire en se solidifiant, les particules de mercure se disséminant alors dans toute la masse. On ne connaît aucun autre moyen certain d'obtention du phosphore noir. L'arsenic, qui a été indiqué comme agissant sur le phosphore de la même manière que le mercure, est sans action. Le phosphore noir n'est donc que du phosphore ordinaire souillé par des traces de mercure. Par la fusion, il redevient blanc. (Blondlot.)

§ 49. — COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le phosphore forme avec l'hydrogène trois composés : l'un gazeux PhH^3, l'autre liquide Ph^2H^4, et le troisième solide. On assigne à ce dernier corps, dont la composition n'est pas suffisamment établie, la formule Ph^2H.

Les phosphures d'hydrogène liquide et solide ne nous

Digitized by Google

arrêteront pas. Le phosphure liquide est volatil à une basse température et spontanément inflammable. Lorsqu'on le mélange à des gaz combustibles, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'hydrogène phosphoré gazeux, ces gaz eux-mêmes deviennent spontanément inflammables. Enfin la lumière et les acides décomposent l'hydrogène phosphoré liquide en hydrogène phosphoré gazeux et en hydrogène phosphoré solide.

Ce dernier corps est jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

§ 50. — Hydrogène phosphoré gazeux.

PhH^3.

Découvert en 1783 par Gengembre. — *Poids moléculaire* : 34.

a. État naturel. — L'hydrogène phosphoré prend naissance dans la décomposition des matières organiques phosphorées et semble être la cause des feux follets.

Il se produit de petites quantités d'hydrogène phosphoré dans les mauvaises digestions [1].

b. Modes de production. — L'hydrogène phosphoré se produit dans une foule de réactions chimiques ; mais il est rarement pur et renferme fréquemment des vapeurs d'hydrogène phosphoré liquide, qui le rendent spontanément inflammable à l'air.

Le gaz hydrogène phosphoré se produit :

1° *Dans la fermentation des matières organiques phosphorées,* comme il a été dit plus haut.

2° *Dans la décomposition du phosphure de calcium par l'eau.* — L'hydrogène phosphoré ainsi obtenu est spontanément inflammable. Lorsqu'on projette dans l'eau du phosphure de calcium, qu'on obtient en faisant passer du phosphore en vapeur sur de la chaux portée au rouge, on voit se dégager des bulles de gaz qui s'enflamment à la surface du liquide en produisant des fumées blanches. Celles-ci, lorsque l'air est tranquille, s'élèvent sous forme de couronnes qui vont en s'élargissant.

---

[1] Gautier. *Chimie appliquée à la physiologie*, II, p. 305.

Digitized by Google

Lorsqu'on décompose le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique concentré, il se forme encore de l'hydrogène phosphoré gazeux, d'après l'équation :

$$\underbrace{Ph^2Ca^3}_{\text{Phosphure de calcium.}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{3\,CaCl^2}_{\text{Chlorure de calcium.}} + \underbrace{2\,PhH^3}_{\text{Hydrogène phosphoré.}}$$

Mais le gaz ainsi obtenu n'est plus spontanément inflammable, l'acide chlorhydrique décomposant l'hydrogène phosphoré liquide dont la présence rendait l'hydrogène phosphoré gazeux spontanément inflammable. (V. § 49, p. 165.)

L'hydrogène phosphoré perd également la propriété de s'enflammer spontanément lorsqu'on l'expose à l'action de la lumière qui décompose aussi le phosphure liquide. (V. § 49, p. 165.)

3° *En chauffant du phosphore avec une dissolution d'une base, comme la potasse, la chaux ou la baryte.* (V. § 26, p. 106.)

Ce mode de production sert à préparer l'hydrogène phosphoré dans les laboratoires. Le gaz obtenu ainsi est spontanément inflammable. Le ballon dans lequel se fait l'opération doit renfermer aussi peu d'air que possible, sans quoi le mélange d'oxygène et d'hydrogène phosphoré déterminerait une explosion. On évite cet inconvénient en remplissant le ballon d'hydrogène ou d'azote, ou encore en versant au-dessus du liquide un peu d'éther, qui, en s'évaporant sous l'influence de la chaleur, chasse l'air.

4° *Par l'action de la chaleur sur les acides phosphoreux et hypophosphoreux.*

$$\underbrace{4\,PhO^3H^3}_{\text{Acide phosphoreux.}} = \underbrace{PhH^3}_{\text{Hydrogène phosphoré.}} + \underbrace{3\,PhO^4H^3}_{\text{Acide phosphorique.}}$$

$$\underbrace{2\,PhO^2H^3}_{\text{Acide hypophosphoreux.}} = \underbrace{PhH^3}_{\text{Hydrogène phosphoré.}} + \underbrace{PhO^4H^3}_{\text{Acide phosphorique.}}$$

c. Propriétés. — L'hydrogène phosphoré est un gaz incolore, d'une odeur alliacée, peu soluble dans l'eau, liquéfiable.

Il est inflammable et brûle avec une flamme très-éclai-

Digitized by Google

rante. Ce gaz ne possède aucune réaction alcaline et pourtant, comme le gaz ammoniac AzH^3, se combine directement avec l'acide iodhydrique pour former l'iodure de phosphonium PhH^4I analogue à l'iodure d'ammonium AzH^4I.

§ 51. — COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE.

Nous avons vu (§ 10, p. 36) que lorsqu'on introduit du phosphore dans du chlore sec, le phosphore s'y enflamme. Il se forme dans ce cas, suivant que le phosphore est en excès ou non, du protochlorure de phosphore $PhCl^3$ ou du perchlorure de phosphore $PhCl^5$. Le phosphore, comme l'azote, est en effet un métalloïde pentatomique, mais qui fonctionne souvent comme trivalent. (V. § 8, p. 28.)

Le protochlorure ou *trichlorure de phosphore* $PhCl^3$ est un liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à la température de 78°. *Traité par l'eau, il est décomposé en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux.* Les chlorures de métalloïdes ou de radicaux d'acides sont tous ainsi décomposés par l'eau avec formation d'acide chlorhydrique (par suite de l'affinité du chlore pour l'hydrogène) et d'un autre acide.

$$\underbrace{PhCl^3}_{\text{Trichlorure de phosphore.}} + \underbrace{3\,HOH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{PhO^3H^3}_{\text{Acide phosphoreux.}}$$

Un excès de chlore convertit le trichlorure de phosphore en pentachlorure.

Le perchlorure ou *pentachlorure de phosphore* $PhCl^5$ est un corps solide, blanc jaunâtre, distillant à 148°. *Comme le protochlorure, le perchlorure de phosphore est décomposé par l'eau.* Les produits de sa décomposition sont : *l'acide chlorhydrique* et *l'acide phosphorique.*

$$\underbrace{PhCl^5}_{\text{Pentachlorure de phosphore.}} + \underbrace{4\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{5\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{PhO^4H^3}_{\text{Acide phosphorique.}}$$

Sous l'influence d'une petite quantité d'eau, la décom-

Digitized by Google

position n'est pas complète et l'on obtient de *l'oxychlorure de phosphore.*

$$\underbrace{PhCl^5}_{\text{Perchlorure de phosphore.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{PhOCl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}}$$

Le brome et l'iode forment également avec le phosphore des combinaisons décomposables par l'eau. (V. § 18, p. 69.)

Les chlorures, bromures et iodures de phosphore sont fréquemment employés en chimie organique pour opérer le remplacement de l'oxhydryle par le chlore, le brome ou l'iode. Ex. :

$$\underbrace{C^7H^5O.\,OH}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{PhCl^5}_{\text{Pentachlorure de phosphore.}} = \underbrace{ClH}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

$$+ \underbrace{PhOCl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} + \underbrace{C^7H^5O.\,Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}}$$

§ 52. — Composés oxygénés du phosphore.

Il existe trois acides oxygénés du phosphore, savoir : l'acide hypophosphoreux PhO^2H^3, l'acide phosphoreux PhO^3H^3 et l'acide phosphorique PhO^4H^3.

On voit que les formules de ces acides diffèrent de la formule de l'hydrogène phosphoré par deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène en plus.

PhH^3	Hydrogène phosphoré.
. . . . .	. . . . .
PhO^2H^3	Acide hypophosphoreux.
PhO^3H^3	Acide phosphoreux.
PhO^4H^3	Acide phosphorique.

Le composé $PhOH^3$ n'est pas connu ; mais on connaît le dérivé chloré correspondant $PhOCl^3$, qui est l'oxychlorure de phosphore. (V. § 51, p. 168.)

Ces trois acides du phosphore renferment tous, comme

Digitized by Google

on le voit, trois atomes d'hydrogène; mais l'acide phosphorique seul est tribasique, c'est-à-dire capable d'échanger ses trois atomes d'hydrogène contre trois atomes d'un métal monoatomique. L'acide phosphoreux est bibasique et l'acide hypophosphoreux monobasique.

Ce fait est expliqué par les formules rationnelles suivantes de ces acides :

$$\underbrace{(Ph^{v}O'')'''\begin{cases}H\\H\\OH\end{cases}}_{\text{Acide hypophosphoreux.}}\quad \underbrace{(Ph^{v}O'')'''\begin{cases}H\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Acide phosphoreux.}}\quad \underbrace{(Ph^{v}O'')'''\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Acide phosphorique.}}$$

On voit, par ces formules, que deux atomicités du phosphore pentatomique sont saturées par un atome d'oxygène diatomique. Le groupement $(PhO)'''$ triatomique renferme un oxhydryle dans l'acide hypophosphoreux monobasique, deux oxhydryles dans l'acide phosphoreux bibasique et trois dans l'acide phosphorique tribasique.

Les anhydrides phosphoreux Ph^2O^3 et phosphorique Ph^2O^5 sont seuls connus.

Enfin, entre l'acide phosphorique et l'anhydride phosphorique existent des anhydrides acides, de même qu'entre l'acide sulfurique et l'anhydride sulfurique existe un anhydride acide, l'acide disulfurique. (V. § 36, p. 129.)

Ainsi, deux molécules d'acide phosphorique peuvent perdre successivement une, deux et trois molécules d'eau et donner ainsi naissance aux composés suivants :

$$1^{\circ}\quad \left\{\begin{array}{l}(PhO)'''\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\\(PhO)'''\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\end{array}\right. - H^2O = \left\{\begin{array}{l}(PhO)'''\begin{cases}OH\\OH\\O\end{cases}\\(PhO)'''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{array}\right.$$

Une molécule d'acide pyrophosphorique. $Ph^2O^7H^4$ (tétrabasique).

$$2^{\circ}\quad \left\{\begin{array}{l}(PhO)'''\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} - H^2O\\(PhO)'''\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} - H^2O\end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l}(PhO)'''\begin{cases}O\\OH\end{cases}\\(PhO)'''\begin{cases}O\\OH\end{cases}\end{array}\right.$$

Deux molécules d'acide métaphosphorique PhO^3H (monobasique).

Digitized by Google

$$3^{\circ}\left\{\begin{array}{l}(PhO)'''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right.\\(PhO)'''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right.\end{array}\right. - 3H^2O = \left\{\begin{array}{l}(PhO)'''\left\{\begin{array}{l}O\\\\O\end{array}\right.\\(PhO)'''\left\{\begin{array}{l}O\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Une molécule d'anhydride phosphorique Ph^2O^5.

Nous allons faire successivement l'étude des acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique et de leurs dérivés métalliques.

§ 53. — Acide hypophosphoreux et hypophosphites.

Les hypophosphites, surtout ceux de sodium et de calcium, sont, depuis quelque temps, employés en médecine.

On prépare les hypophosphites de baryum et de calcium en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de baryte caustique ou un lait de chaux. (V. § 26, p. 106.) Il se forme dans ce cas de l'hydrogène phosphoré qui se dégage, un phosphate insoluble, qu'on sépare par filtration, et de l'hypophosphite, qui se trouve en solution dans le liquide filtré. On purifie cet hypophosphite par cristallisation.

Pour préparer l'acide hypophosphoreux, on décompose l'hypophosphite de baryum par la quantité voulue d'acide sulfurique. Il se précipite du sulfate de baryum. Le liquide filtré est évaporé à consistance sirupeuse.

L'acide hypophosphoreux est sirupeux, incristallisable. Il jouit de propriétés réductrices puissantes. Il réduit non-seulement les sels d'or, d'argent, de mercure, mais même les sels de cuivre, ce qui permet de distinguer l'acide hypophosphoreux de l'acide phosphoreux. Lorsqu'on ajoute un excès d'acide hypophosphoreux à du sulfate de cuivre, et qu'on chauffe légèrement le mélange, il se forme un précipité brun d'hydrure cuivreux, Cu^2H^2 (Wurtz). Cet hydrure de cuivre perd son hydrogène sous l'influence de la chaleur. Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure cuivreux et l'hydrogène de l'acide chlorhydrique se dégage avec celui de l'hydrure cuivreux. (V. § 25, p. 101.)

$$Cu^2H^2 + 2HCl = Cu^2Cl^2 + 2H^2.$$

Digitized by Google

Sous l'influence de la chaleur, l'acide hypophosphoreux se décompose en acide phosphorique et hydrogène phosphoré spontanément inflammable :

$$\underbrace{2\,PhO^2H^3}_{\text{Acide hypophosphoreux.}} = \underbrace{PhH^3}_{\text{Hydrogène phosphoré.}} + \underbrace{PhO^4H^3}_{\text{Acide phosphorique.}}$$

Nous avons vu comment se préparaient les hypophosphites de calcium et de baryum. Les autres hypophosphites s'obtiennent par double décomposition, en traitant l'hypophosphite de baryum par des sulfates solubles. Le sulfate de baryum insoluble se précipite. Ex. :

$$\underbrace{(PhO^2H^2)^2Ba}_{\text{Hypophosphite de baryum.}} + \underbrace{SO^4Na^2}_{\text{Sulfate de sodium.}} = \underbrace{SO^4Ba}_{\text{Sulfate de baryum.}} + \underbrace{2\,PhO^2H^2Na}_{\text{Hypophosphite de sodium.}}$$

On obtient encore les hypophosphites en neutralisant l'acide libre par une base.

Les hypophosphites sont en général solubles dans l'eau. Ils ont pour formule générale : PhO^2H^2M'.

Ces sels se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *Lorsqu'on les chauffe fortement à l'air, ils brûlent,* par suite de leur décomposition, avec formation d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable ;

2° *Les hypophosphites réduisent l'azotate d'argent et le sulfate de cuivre* (carac. dist. d'avec les phosphites). (V. *ibid.*, p. 170.)

§ 54. — Acide phosphoreux et sels.

L'acide phosphoreux s'obtient en décomposant le trichlorure de phosphore par l'eau. (V. § 51, p. 167.) On chauffe pour chasser l'acide chlorhydrique qui s'est formé en même temps et l'excès d'eau.

Il se forme également de l'acide phosphoreux par l'oxydation lente du phosphore à l'air humide. Pour éviter l'inflammation du phosphore, il faut avoir soin de séparer les bâtons de phosphore, qu'on expose à l'air humide, en disposant chaque bâton dans un tube de verre effilé à une

Digitized by Google

extrémité et ouvert. L'acide phosphoreux obtenu ainsi, est mélangé d'acide phosphorique ; ce mélange est généralement connu sous le nom d'*acide phosphatique*. L'acide phosphatique renferme également de petites quantités d'acide hypophosphoreux. (R. Engel.)

L'acide phosphoreux peut cristalliser par le refroidissement de sa solution aqueuse concentrée. Il est très-déliquescent; comme l'acide hypophosphoreux, il jouit de propriétés réductrices puissantes, mais ne réduit pas les sels de cuivre.

Enfin, il est également décomposé en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré, sous l'influence de la chaleur.

$$\underbrace{4\,PhO^3H^3}_{\text{Acide phosphoreux.}} = \underbrace{PhH^3}_{\text{Hydrogène phosphoré.}} + \underbrace{3\,PhO^4H^3}_{\text{Acide phosphorique.}}$$

L'acide phosphoreux étant bibasique, peut donner deux espèces de sels : des phosphites acides PhO^3H^2M' et des phosphites neutres $PhO^3HM'^2$.

On prépare les phosphites en faisant agir l'acide phosphoreux sur les oxydes métalliques.

Sous l'influence de la chaleur, ils dégagent de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, comme les hypophosphites ; comme ces sels, *ils réduisent l'azotate d'argent, mais ne réduisent pas les sels de cuivre à l'état d'hydrure cuivreux.*

§ 55. — Acide phosphorique.

PhO^4H^3

Poids moléculaire : 98.

a. État naturel ; emploi en médecine. — Nous avons vu qu'il existe des phosphates dans l'économie. L'acide phosphorique ne semble pas se trouver à l'état de liberté dans les liquides et tissus de l'organisme. Dans une analyse des cendres de jaune d'œuf, Poleck signale pourtant une certaine quantité d'acide phosphorique libre.

L'acide phosphorique concentré est un caustique puissant, comme les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique. Étendu, il est moins irritant que ces acides et, de plus, ne coagule pas l'albumine. On le prescrit quelquefois en solu-

Digitized by Google

tion étendue. L'*acide phosphorique officinal* du Codex marque 1,45 au densimètre.

b. Modes de préparation. — L'acide phosphorique peut se préparer par plusieurs procédés qui nous sont déjà connus :

1° Nous avons vu (§ 48, p. 157) que le phosphore, en brûlant dans l'air sec, donnait naissance à de l'anhydride phosphorique Ph^2O^5. *Cet anhydride phosphorique traité par l'eau, fixe les éléments de ce liquide et se convertit en acide phosphorique :*

$$Ph^2O^5 + 3H^2O = 2PhO^4H^3.$$

Il se produit d'abord de l'acide métaphosphorique d'après la formule :

$$Ph^2O^5 + H^2O = 2PhO^3H;$$

Puis de l'acide pyrophosphorique, par fixation de deux molécules d'eau :

$$Ph^2O^5 + 2H^2O = Ph^2O^7H^4;$$

Et enfin, seulement à la longue, ou plus rapidement par l'ébullition, de l'acide *phosphorique normal* ou *orthophosphorique* (PhO^4H^3) par fixation de trois molécules d'eau. (V. § 52, p. 168.)

2° *On obtient encore de l'acide phosphorique en décomposant par l'eau le pentachlorure et l'oxychlorure de phosphore.* (V. § 51, p. 167.) On peut préparer de grandes quantités d'acide phosphorique en faisant arriver du chlore en excès sur du phosphore fondu sous l'eau. Il se forme dans ce cas du perchlorure de phosphore qui se détruit au fur et à mesure de sa formation.

3° *On prépare le plus ordinairement l'acide phosphorique en oxydant le phosphore par l'acide azotique étendu.* (V. § 48, p. 158.) [Codex.] L'opération se fait dans une cornue munie d'un récipient (V. *fig.* 19). On chauffe légèrement. L'acide azotique passe en partie dans le récipient ; on cohobe plusieurs fois. La réaction est souvent très-violente avec le phosphore ordinaire. Aussi ne faut-il introduire ce métalloïde dans la cornue que par petits fragments. L'opération est moins périlleuse avec le phosphore rouge.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide phosphorique

Digitized by Google

peut s'obtenir sous forme de prismes transparents, lorsqu'on expose au-dessus d'acide sulfurique, sa solution aqueuse concentrée. Ces prismes sont déliquescents. L'acide phosphorique ne se volatilise que faiblement sous l'influence de la chaleur.

2° Chimiques. — *a*) Lorsqu'on chauffe l'acide phosphorique au-dessus de 200°, on obtient un premier anhydride acide, dont il a déjà été question (§ 52 p. 168), *c'est l'acide pyrophosphorique,* $Ph^2O^7H^4$. Cet acide est tétrabasique. Lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse, il repasse à l'état d'acide orthophosphorique.

On emploie en médecine le *pyrophosphate double de fer et de sodium* et le *pyrophosphate de fer citro-ammoniacal* (Codex). Le pyrophosphate de sodium s'obtient en calcinant l'orthophosphate disodique, qui est le phosphate de sodium des laboratoires. Deux molécules de ce corps, ne pouvant perdre qu'une molécule d'eau puisqu'elles ne renferment que deux atomes d'hydrogène, donnent exclusivement un pyrophosphate par leur calcination :

$$2\,PhO^4Na^2H - H^2O = Ph^2O^7Na^4.$$

Ce pyrophosphate de sodium est soluble dans l'eau. Les pyrophosphates tétramétalliques autres que les pyrophosphates alcalins sont tous insolubles. On peut donc facilement les obtenir, par double décomposition, à l'aide du pyrophosphate de sodium. C'est ainsi que l'on prépare le pyrophosphate ferrique en traitant du perchlorure de fer par du pyrophosphate de sodium.

Le pyrophosphate ferrique est soluble dans le pyrophosphate de sodium. Il se forme ainsi du *pyrophosphate de fer et de sodium.*

Le pyrophosphate de fer se dissout également dans le citrate ammonique. La solution, concentrée et évaporée sur des lames de verre, donne des écailles jaune verdâtre de *pyrophosphate de fer citro-ammoniacal.*

b) Lorsqu'on porte l'acide orthophosphorique au rouge, on obtient un deuxième anhydride acide, l'acide métaphosphorique PhO^3H. (V. § 52, p. 168.) L'acide pyrophosphorique se transforme également en acide métaphosphorique, au rouge.

L'acide métaphosphorique constitue une masse vitreuse, incristallisable, soluble dans l'eau. Il se transforme en acide

Digitized by Google

phosphorique ordinaire quand on fait bouillir sa dissolution aqueuse. Cette transformation se fait aussi, lentement, à froid.

On connaît des isomères de l'acide métaphosphorique.

On conçoit, en effet, l'existence de polymères de cet acide. Ainsi l'acide pyrophosphorique, en perdant une molécule d'eau, peut donner ou deux molécules d'acide métaphosphorique ou une molécule d'un acide dimétaphosphorique. La formule suivante rend compte de la constitution d'un tel corps :

$$\underbrace{\begin{matrix}(PhO)''' \left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \\ O \\ (PhO)''' \left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{Acide pyrophosphorique.}} - H^2O = \underbrace{\left\{\begin{matrix}(PhO)''' \left\{\begin{matrix}O\\ \\ \end{matrix}\right. \\ O \\ (PhO)''' \left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.}_{\text{Acide dimétaphosphorique.}}$$

c) Au rouge blanc, l'acide métaphosphorique se volatilise et il se forme, en partie, de l'anhydride phosphorique Ph^2O^5. Mais ce n'est pas là un moyen de préparation de cet anhydride, qu'on obtient facilement en brûlant du phosphore dans l'air sec. Cet anhydride constitue une masse blanche, floconneuse, très-avide d'eau, qu'elle absorbe en se convertissant en acide métaphosphorique.

On emploie souvent cet anhydride pour dessécher les corps.

d. Caractères. — L'acide phosphorique : 1° *Ne coagule pas l'albumine.*

2° *Ne précipite pas l'azotate d'argent.*

Quand il a été neutralisé, il donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune. (V. § 56, p. 178.)

3° *Ne précipite pas le chlorure de baryum.* L'acide phosphorique, préalablement neutralisé, précipite en blanc le chlorure de baryum.

4° *Il précipite en blanc le sulfate de magnésium additionné d'ammoniaque et contenant du chlorure ammonique.*

Le précipité a pour composition $PhO^4(AzH^4)Mg'' + 6H^2O$. C'est, comme on voit, un phosphate double d'ammonium et de magnésium. L'acide phosphorique, l'acide arsénique et les sels de ces deux acides, précipitent seuls la magnésie de ses solutions ammoniacales.

5° *Enfin, l'acide phosphorique précipite en jaune, à une*

Digitized by Google

douce température, le molybdate d'ammonium additionné d'acide azotique.

CARACTÈRES DIFFÉRENTIELS DES ACIDES ORTHO, PYRO ET MÉTAPHOSPHORIQUE.

ACIDES.	ALBUMINE.	AZOTATE d'argent.	CHLORURE de baryum.
Métaphosphorique..	Coagule.	Précipité *blanc* (sans être neutralisé).	Précipité blanc (sans être neutralisé).
Pyrophosphorique..	Ne coagule pas.	Précipité *blanc* (sans être neutralisé).	Précipité blanc (après neutralisation).
Orthophosphorique.	Ne coagule pas.	Précipité *jaune* (après neutralisation).	Précipité blanc (après neutralisation).

§ 56. — **Phosphates.**

L'acide phosphorique est un acide tribasique (V. § 52, p. 169), il peut donc donner trois espèces de sels : des sels monométalliques ou diacides (PhO^4H^2M'), des sels dimétalliques ou monacides ($PhO^4HM'^2$) et des sels neutres ou trimétalliques ($PhO^4M'^3$).

a. Procédés de préparation. — Le phosphate de calcium, qui forme la majeure partie de la cendre d'os, est le point de départ de la préparation du phosphore et, par conséquent, de celle de l'acide phosphorique. (V. § 48, p. 154.) Le phosphate de calcium est un sel neutre dont la composition est représentée par la formule $(PhO^4)^2Ca^3$. Le *phosphate acide de calcium* s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le phosphate neutre ou, ce qui revient au même, sur la cendre d'os. Le phosphate acide de calcium est soluble dans l'eau.

1° *On prépare les phosphates alcalins en faisant bouillir une dissolution d'acide phosphorique ou de phosphate acide de calcium avec un carbonate alcalin.*

Il se précipite, dans le dernier cas, du carbonate de calcium ; on filtre et on fait cristalliser.

C'est ainsi qu'on prépare le phosphate de sodium du

Digitized by Google

commerce qui a pour formule $PhO^4HNa^2 + 12H^2O$. Comme on le voit, le phosphate de sodium du commerce est un sel monacide; il reste dans sa molécule un atome d'hydrogène remplaçable par un métal. On l'appelle souvent, à tort, *phosphate neutre;* il est légèrement alcalin au papier de tournesol.

2° *On obtient les phosphates monosodique et trisodique en traitant le phosphate ordinaire par la quantité nécessaire d'acide phosphorique ou d'hydrate de sodium.*

3° *Les phosphates insolubles s'obtiennent, par double décomposition, en précipitant, à l'aide des phosphates alcalins, une dissolution d'un sel du métal dont on veut le phosphate.*

b. Propriétés. 1° Physiques. — *Les phosphates trimétalliques et bimétalliques sont tous insolubles dans l'eau, à l'exception des phosphates alcalins. Les phosphates monométalliques ou phosphates acides sont tous solubles dans l'eau.*

Ce sont des corps solides, quelques-uns cristallisent très-bien.

2° Chimiques. — Les phosphates trimétalliques résistent presque tous à l'action d'une température élevée. (Nous avons vu [§ 55, p. 174] que les phosphates mono et bimétalliques sont décomposés par la chaleur, avec perte d'eau et formation d'un métaphosphate ou d'un pyrophosphate.)

Les phosphates trimétalliques alcalins sont peu stables. L'anhydride carbonique lui-même les décompose et donne lieu à un mélange de carbonate de sodium et de phosphate bimétallique. Les autres phosphates trimétalliques sont, en général, très-stables, et un grand nombre de métaux ne forment, dans les circonstances ordinaires, que des phosphates trimétalliques.

Les phosphates bimétalliques alcalins sont, au contraire, les seuls qui soient stables: les autres phosphates bimétalliques tendent à se décomposer en un phosphate trimétallique insoluble et en un phosphate monométallique soluble.

Ces faits expliquent une particularité remarquable. Dans les circonstances ordinaires, l'argent ne forme qu'un phosphate triargentique insoluble PhO^4Ag^3. Si l'on ajoute à une solution parfaitement neutre d'azotate d'argent, une solution de phosphate de sodium ordinaire (phosphate disodique) qui est légèrement alcaline, il se forme un précipité de phosphate d'argent et le liquide devient acide. Ce fait,

Digitized by Google

inexplicable avant la découverte des acides polybasiques, est la conséquence de la formation d'un phosphate trimétallique, comme le fait comprendre la formule suivante :

$$\underbrace{3\,AzO^3Ag}_{\text{Azotate d'argent.}} + \underbrace{PhO^4HNa^2}_{\text{Phosphate de sodium.}} = \underbrace{PhO^4Ag^3}_{\text{Phosphate d'argent.}}$$

$$+ \underbrace{2\,AzO^3Na}_{\text{Azotate de sodium.}} + \underbrace{AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}}$$

Tous les orthophosphates solubles, qu'ils soient mono, bi ou trimétalliques, donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune de phosphate trimétallique.

La constitution de l'acide phosphorique permet également de se rendre compte facilement de l'existence de phosphates doubles, dont quelques-uns, comme le phosphate ammoniaco-magnésien, ont une grande importance. Le phosphate ammoniaco-magnésien représente de l'acide phosphorique PhO^4H^3 dont deux atomes d'hydrogène sont remplacés par le magnésium diatomique et le troisième par l'ammonium. Sa composition est représentée par la formule : $PhO^4Mg''(AzH^4)' + 6\,H^2O$.

Les phosphates alcalins et alcalino-terreux trimétalliques ne sont pas décomposés au rouge par le charbon ; mais celui-ci réduit les phosphates monométalliques avec formation de phosphore et de phosphate trimétallique. Ces propriétés des phosphates font comprendre les différentes phases de la préparation du phosphore. (V. § 48, p. 155.)

c. **Caractères.** — 1° *Traités par l'acide sulfurique, les phosphates secs ne donnent lieu à aucun phénomène visible.* L'acide phosphorique est, en effet, un acide fixe.

2° *Les phosphates solubles précipitent l'azotate d'argent en jaune ; le précipité est soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique.*

3° *Ils précipitent en blanc l'azotate de baryum. Le précipité est soluble dans l'acide azotique et même dans l'acide acétique.*

4° *Ils donnent avec les solutions ammoniacales des sels de magnésium un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien.* (V. § 55, p. 175.)

5° *Lorsqu'on acidule un phosphate par de l'acide azotique et qu'on traite la solution ainsi obtenue par du molybdate*

Digitized by Google

d'ammonium, il se forme un précipité jaune de phospho-molybdate d'ammonium, insoluble dans les liqueurs acides, soluble dans l'ammoniaque. Il faut chauffer légèrement le mélange.

La composition du précipité n'est pas certaine.

6° *Enfin les solutions acétiques des phosphates précipitent en blanc l'acétate d'uranium.*

§ 57. — ARSENIC.

Connu depuis l'antiquité. — *Poids atomique* : 75. — *Poids moléculaire* : 300. — Molécule As^4.

a. État naturel. — L'arsenic est sans usage. Il se trouve, dans la nature, à l'état natif et combiné à différents autres éléments.

Le bisulfure d'arsenic As^2S^2 se rencontre dans la nature cristallisé en prismes. Il est d'un beau rouge et porte le nom de *réalgar*. Le trisulfure d'arsenic As^2S^3, qui correspond à l'anhydride arsénieux As^2O^3, existe également dans la nature. Il est jaune et porte le nom d'*orpiment*. On se sert en peinture de ces deux sulfures.

L'arsenic est souvent combiné, dans la nature, aux métaux à l'état d'arséniure. Le minerai le plus commun est un sulfo-arséniure de fer, connu sous le nom de *mispickel*.

b. Préparation. — On prépare l'arsenic en soumettant le mispikel à la calcination, dans des cornues de terre en communication avec des récipients. L'arsenic se volatilise et va se condenser dans les récipients ; il reste du sulfure de fer dans les cornues.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'arsenic est un corps solide à la température ordinaire, d'un gris d'acier, à l'éclat métallique, inodore et insipide. Il cristallise en rhomboèdres. Sa densité est de 5,8 environ. Sous l'influence de la chaleur, l'arsenic se volatilise sans fondre à la température de 180°. En se condensant, il se dépose ordinairement à l'état cristallisé. Ce métalloïde est insoluble dans l'eau.

2° Chimiques. — L'arsenic ne s'altère pas à l'air sec Chauffé à l'air, il s'oxyde. Au rouge, il brûle avec une flamme bleuâtre en répandant d'abondantes fumées blanches d'anhydride arsénieux. Il répand alors une odeur alliacée. Cette odeur n'appartient ni à l'arsenic, ni à l'anhydride arsénieux.

Digitized by Google

On la perçoit chaque fois qu'on oxyde l'arsenic, ou qu'on réduit, à chaud, un composé oxygéné de l'arsenic. L'arsenic s'oxyde également lentement à l'air humide.

L'acide azotique l'attaque vivement et le transforme en acide arsénique.

Il se combine directement au chlore, au brome, à l'iode. La combinaison est fréquemment accompagnée de production de lumière.

Lorsqu'on chauffe l'arsenic avec du soufre, les deux métalloïdes se combinent. Suivant les proportions d'arsenic et de soufre, on obtient différents composés. On prépare ainsi artificiellement le réalgar et l'orpiment.

Enfin, l'arsenic, comme le soufre, le phosphore, présente des modifications allotropiques.

L'arsenic n'est pas vénéneux par lui-même. La facilité avec laquelle ce corps se transforme en anhydride arsénieux, qui est très-toxique, le rend pourtant dangereux.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 58. — Hydrogène arsénié.

AsH^3.

Poids moléculaire : 78.

a. Modes de production. — L'hydrogène arsénié AsH^3, analogue à l'ammoniaque AzH^3 et à l'hydrogène phosphoré PhH^3, *s'obtient par la décomposition de l'arséniure de zinc sous l'influence de l'acide chlorhydrique :*

$$\underbrace{As^2Zn^3}_{\text{Arséniure de zinc.}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{3\,ZnCl^2}_{\text{Chlorure de zinc.}} + \underbrace{2\,AsH^3}_{\text{Hydrogène arsénié.}}$$

De plus, l'hydrogène arsénié se forme sous l'action de l'hydrogène naissant sur les acides arsénieux et arsénique :

$$\underbrace{AsO^3H^3}_{\text{Acide arsénieux.}} + \underbrace{3\,H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{AsH^3}_{\text{Hydrogène arsénié.}}$$

Digitized by Google

On a vu (§ 50, p. 165) que l'hydrogène phosphoré s'obtient de même, en décomposant par l'eau ou par l'acide chlorhydrique certains phosphures métalliques (phosphure de calcium, p. e.) et en soumettant l'acide hypophosphoreux à l'action de l'hydrogène naissant.

Toutefois il faut remarquer que, tandis que l'acide phosphorique PhO^4H^3 n'est pas réduit par l'hydrogène naissant, l'acide arsénique AsO^4H^3 est réductible sous l'influence de cet élément.

Il suffit donc, pour obtenir de l'hydrogène arsénié, d'introduire de petites quantités d'une solution d'acide arsénieux dans un appareil à production d'hydrogène. (V. *fig.* 22.)

b. Propriétés. — L'hydrogène arsénié est un gaz incolore, d'une odeur nauséabonde. Il est liquéfiable et assez soluble dans l'eau.

Ce gaz brûle à l'air avec une flamme blanc bleuâtre, en donnant de l'eau et de l'anhydride arsénieux :

$$2\,AsH^3 + 3\,O^2 = 3\,H^2O + As^2O^3.$$

Lorsque l'oxygène est en quantité insuffisante, ce qui a lieu au centre de la flamme, l'hydrogène seul brûle et l'arsenic reste à l'état métalloïdique. Aussi, si l'on écrase la flamme de l'hydrogène arsénié avec une soucoupe de porcelaine, l'arsenic se dépose sur les parties froides de la soucoupe, sous forme de taches noires miroitantes (*fig.* 22).

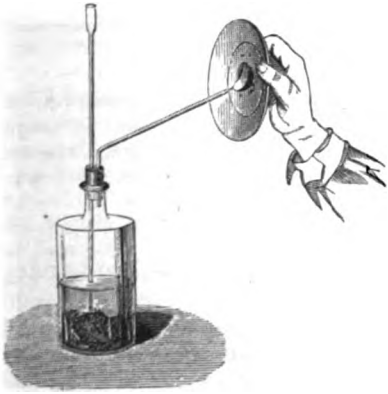


Fig. 22. — Production des taches d'arsenic.

Un autre fait important de l'histoire de l'hydrogène arsénié est *sa décomposition par la chaleur en hydrogène et en arsenic.*

La méthode dite de Marsh (V. § 60, p. 189), pour la recherche toxicologique de l'arsenic, est basée sur ce fait.

Digitized by Google

Enfin, l'hydrogène arsénié jouit de propriétés réductrices puissantes. Il réduit les solutions d'un grand nombre de métaux en produisant de l'eau et tantôt un arséniure métallique, tantôt de l'acide arsénieux et du métal réduit. C'est grâce à cette propriété de l'hydrogène arsénié, qu'il est facile de débarrasser l'hydrogène de ce gaz. (V. § 8, p. 32.)

$$\underbrace{AsH^3}_{\text{Hydrogène arsénié.}} + \underbrace{6\,AzO^3Ag}_{\text{Azotate d'argent.}} + \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{6\,AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} + \underbrace{3\,Ag^2}_{\text{Argent.}} + \underbrace{AsO^3H^3}_{\text{Acide arsénieux.}}$$

c. Action sur l'économie. — L'hydrogène arsénié est un gaz éminemment toxique. Il tue rapidement même lorsqu'on le respire étendu d'air. Quelques bulles de ce gaz ont suffi pour tuer le chimiste suédois Gehlen.

Ce gaz a, en effet, une action spéciale sur le sang qu'il brunit et rend semblable au sang veineux. Mais le sang ainsi coloré ne reprend plus sa couleur primitive lorsqu'on l'agite à l'air, et ne perd pas l'hydrogène arsénié qu'il a fixé. Cette fixation de l'hydrogène arsénié par le sang paraît donc être due à une combinaison chimique et non à une simple dissolution. L'hydrogène arsénié détermine de plus, en agissant sur le sang, le transport de l'hémoglobine du globule dans le plasma sanguin et de là dans les sécrétions.

On connaît aussi un hydrogène arsénié solide (As^2H) correspondant à l'hydrogène phosphoré solide. Ce corps, qu'on désigne souvent sous le nom d'hydrure d'arsenic, prend naissance dans plusieurs circonstances encore imparfaitement déterminées.

§ 59. — Composés oxygénés de l'arsenic.

L'arsenic forme avec l'oxygène deux anhydrides qui, en fixant les éléments de l'eau, donnent naissance à des acides. Ces anhydrides et ces acides sont :

Les anhydrides	Les acides
arsénieux As^2O^3	arsénieux AsO^3H^3 ;
et arsénique As^2O^5	et arsénique AsO^4H^3.

Digitized by Google

Il est facile de voir que ces anhydrides et ces acides correspondent aux anhydrides et aux acides phosphoreux et phosphorique.

Anhydrides	Acides
phosphoreux Ph^2O^3	phosphoreux PhO^3H^3
et phosphorique Ph^2O^5	et phosphorique PhO^4H^3.

Toutefois l'acide arsénieux n'est pas connu à l'état de liberté, mais seulement en solution. Quand on évapore la solution d'acide arsénieux, il se dépose de l'anhydride.

L'acide hypoarsénieux, correspondant à l'acide hypophosphoreux, n'est pas connu.

Enfin, à l'acide arsénique, de même qu'à l'acide phosphorique, correspondent des anhydrides acides qui sont : l'acide *pyro-arsénique,* analogue à l'acide pyro-phosphorique, et l'acide *méta-arsénique,* analogue à l'acide méta-phosphorique.

La constitution des acides oxygénés de l'arsenic est la même que celle des acides correspondants du phosphore.

§ 60. — Anhydride arsénieux.

As^2O^3.

Synonymie : Acide arsénieux, arsenic blanc. L'anhydride arsénieux est aussi vulgairement désigné sous le nom d'arsenic. — *Poids moléculaire :* 198.

a. Emploi en médecine. — L'anhydride arsénieux est un caustique puissant dont on se sert quelquefois en médecine et en chirurgie. Le Codex mentionne la *poudre escharotique de Dubois* qui renferme $\frac{1}{25}$ de son poids d'anhydride arsénieux et la *poudre escharotique du frère Come,* qui renferme $\frac{1}{8}$ d'anhydride arsénieux.

A l'intérieur, l'anhydride arsénieux est employé dans les cas de fièvres intermittentes rebelles au sulfate de quinine et dans quelques autres affections. On prescrit ce corps en solution aqueuse, ou bien sous forme de pilules. Les *pilules asiatiques* (Codex) renferment chacune 1 demi-centigramme d'anhydride arsénieux.

b. Préparation. — L'anhydride arsénieux s'obtient par l'oxydation de l'arsenic métalloïdique. Dans l'industrie, on le prépare en grande quantité en grillant le mispickel (V. § 57, p. 179) dans un courant d'air. L'arsenic s'oxyde

Digitized by Google

et se transforme en anhydride arsénieux qui se condense dans une chambre divisée en compartiments superposés, sous forme d'une poudre blanche appelée *fleurs d'arsenic*.

On purifie l'anhydride arsénieux en le sublimant à nouveau, à une température élevée. Il se condense alors en une masse vitreuse et transparente qu'on désigne sous le nom *d'arsenic vitreux*.

L'anhydride arsénieux du commerce est ordinairement très-pur. Il doit se volatiliser sans laisser de résidu.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'anhydride arsénieux récemment préparé se présente sous forme d'une masse vitreuse (*anhydride vitreux*) qui, abandonnée à elle-même, ne tarde pas à devenir opaque et semblable à de la porcelaine (*anhydride porcelané*). La transformation de la variété vitreuse à la variété porcelanée a lieu de la périphérie au centre. Elle semble ne constituer que le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé. L'anhydride porcelané est en effet formé par une multitude de petits cristaux. La trituration opère rapidement la transformation de l'anhydride vitreux en anhydride porcelané.

Les propriétés de ces deux modifications de l'anhydride arsénieux sont sensiblement différentes.

L'anhydride vitreux a une densité plus élevée que l'anhydride porcelané. La transformation de l'anhydride vitreux en anhydride porcelané est donc accompagnée d'une dilatation notable. La première variété est trois fois plus soluble dans l'eau que la seconde. Mais en dissolution dans l'eau, la variété vitreuse se transforme en anhydride opaque. Aussi une solution saturée à froid d'anhydride vitreux dépose, au bout de quelques jours, des cristaux d'anhydride arsénieux.

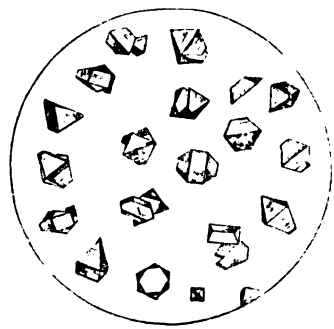


Fig. 23. — Cristaux d'anhydride arsénieux.

L'anhydride arsénieux opaque a une densité de 3,689. Il se dissout dans environ 80 parties d'eau froide. La solution aqueuse ainsi obtenue renferme très-probablement l'acide arsénieux AsO^3H^3, qui se déshydrate avec la plus grande

Digitized by Google

facilité. Cette dissolution est légèrement acide au papier de tournesol. Lorsqu'on l'évapore, il se dépose des cristaux d'anhydride arsénieux. (V. *fig.* 23.) Ce corps est plus soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau. L'anhydride arsénieux est dimorphe. Comme le soufre, il cristallise tantôt en prismes, tantôt en octaèdres.

Enfin, sous l'influence de la chaleur, l'anhydride arsénieux se volatilise, sans fondre, au-dessus du rouge.

2° Chimiques. — *a*) Les oxydants (acide azotique, chlore, iode, acide hypochloreux) transforment l'anhydride arsénieux en acide arsénique. (V § 62, p. 194.)

b) Les corps réducteurs enlèvent facilement l'oxygène à l'anhydride arsénieux. L'hydrogène naissant le transforme en hydrogène arsénié. (V. § 58, p. 180.) Le charbon le réduit, à une faible chaleur rouge, à l'état d'arsenic métalloïdique. Il suffit d'introduire dans un tube de verre étiré en pointe (V. *fig.* 24) un fragment (*a*) d'anhydride arsénieux

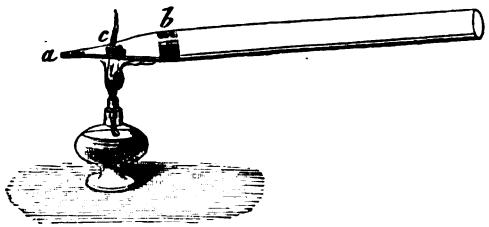


Fig. 24. — Réduction de l'anhydride arsénieux.

de la grosseur d'un grain de sable, de disposer au-dessus un fragment de charbon (*c*), de chauffer d'abord celui-ci, puis l'anhydride arsénieux, pour obtenir dans la partie froide du tube, en *b*, un anneau miroitant d'arsenic par suite de la réduction de l'anhydride arsénieux par le charbon chauffé au rouge.

d. Caractères. — L'anhydride arsénieux se reconnaît facilement aux caractères suivants :

1° *Chauffé avec du charbon, il est réduit et un anneau d'arsenic métalloïdique se dépose dans les parties froides du tube* (V. *Ibid.*, p. 185) ;

2° *La solution neutralisée par de l'ammoniaque jouit des propriétés des arsénites* (V. § 61, p. 193) ;

3° *L'hydrogène sulfuré donne, dans les solutions d'acide*

Digitized by Google

arsénieux acidulées par l'acide chlorhydrique, un précipité jaune de sulfure d'arsenic. Le précipité est soluble non-seulement dans le sulfure ammonique (V. § 30, p. 116), *mais encore dans l'ammoniaque.* (Car. dist. d'avec le sulfure d'antimoine.)

Lorsque la solution arsénieuse n'est pas acidulée par un autre acide, l'hydrogène sulfuré y produit seulement une coloration jaune. (V. § 30, p. 117.)

e. Toxicologie. 1° Action sur l'économie. — L'anhydride arsénieux est un poison violent. Mais ce n'est pas un poison caustique, comme les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique. Ceux-ci peuvent être ingérés sans danger lorsqu'ils sont étendus. Il n'en est plus de même de l'anhydride arsénieux qui est aussi dangereux en solution étendue qu'en solution concentrée ou en fragments. De plus, les acides sulfurique, azotique, etc., ne sont plus toxiques lorsqu'ils sont neutralisés par de la soude, par exemple; l'acide arsénieux neutralisé, c'est-à-dire les arsénites, sont au contraire tout aussi toxiques que l'acide libre.

Pourtant l'anhydride arsénieux est caustique, comme nous l'avons dit. Mais il doit cette propriété à ce fait qu'il pénètre les cellules et met obstacle à leur nutrition. Dès lors ces cellules ne peuvent plus accomplir les fonctions auxquelles elles sont destinées dans le corps vivant; elles deviennent des corps étrangers qui doivent être éliminés. L'anhydride arsénieux est donc caustique parce qu'il soustrait les organes à la métamorphose de la matière.

C'est aussi grâce à cette propriété d'arrêter la métamorphose de la matière que l'anhydride arsénieux est non-seulement un caustique lorsqu'on l'applique à l'extérieur, mais encore un poison violent lorsqu'on l'administre à l'intérieur à doses trop élevées. Mohr [1] décrit ainsi son mode d'action et celui des poisons métalliques proprement dits : « Ces poisons se combinent avec les parties du corps que nous devons considérer comme le siége des phénomènes vitaux. La plupart de ces sels métalliques se combinent même en dehors du corps avec l'albumine, la fibrine et les membranes, et ils forment avec celles-ci des composés, le plus souvent insolubles, qui résistent énergiquement à la putréfaction. On sait que les poisons les plus actifs, l'anhydride arsé-

[1] *Toxicologie chimique*, trad. par L. Gautier.

Digitized by Google

nieux et le chlorure mercurique, préservent le mieux les cadavres contre la putréfaction. Tous les sels métalliques qui se combinent avec les tissus exercent sur ceux-ci une action conservatrice, et, en produisant aussi le même effet sur le corps vivant, ils arrêtent la métamorphose de la matière sur laquelle reposent les phénomènes de la vie.

« Suivant une opinion généralement admise au sujet de l'action des poisons métalliques, ces effets seraient dus à une corrosion, à une lésion locale de l'estomac et du canal intestinal. Cette manière de voir est complétement fausse et elle est réfutée par ce fait que ces poisons, introduits pendant longtemps dans le corps à toutes petites doses, produisent également la mort, sans que l'on puisse trouver une lésion dans les organes digestifs, ni même y découvrir une trace du poison lui-même. La rougeur ou le ramollissement des parois de l'estomac, décrits lors des ouvertures cadavériques, étaient dans tous les cas si peu considérables, que ces lésions seules sont insuffisantes pour occasionner la mort, si l'on songe combien il faut de temps, dans le cancer de l'estomac, même dans les ulcères perforants, pour que la mort arrive par cette voie. »

2° Élimination. — L'anhydride arsénieux se retrouve dans les urines, dans la forme aiguë de l'empoisonnement par cette substance. Mais il est à remarquer qu'il ne passe par l'urine que de petites quantités d'anhydride arsénieux et alors seulement que ce corps a été ingéré en fortes proportions. On en trouve dans la bile et surtout dans le foie qui, loin de déterminer l'élimination, emmagasine, pour ainsi dire, ce corps. On le trouve encore dans cet organe, alors qu'il a disparu de toutes les autres parties du corps. Aussi, dans une expertise médico-légale, faut-il avoir soin de rechercher l'arsenic dans le foie.

3° Antidotes. — *Les antidotes de l'anhydride arsénieux sont l'hydrate de magnésium et l'oxyde ferrique hydraté.* Ces deux oxydes forment avec l'acide arsénieux des arsénites insolubles.

On ne devra jamais administrer la magnésie dans de l'eau sucrée, qui dissout l'arsénite de magnésium ou même empêche sa formation, et, dans les deux cas, permet ainsi l'absorption du toxique.

4° Recherche. — La recherche de l'anhydride arsénieux dans des matières suspectes nécessite trois séries d'opérations :

Digitized by Google

A) Il faut séparer l'arsenic, sous une forme quelconque, de nos tissus. Pour cela, on a recours à la série d'opérations suivante :

1° *On détruit les matières organiques.* La destruction des matières organiques peut se faire par plusieurs procédés. On a conseillé l'emploi de l'acide sulfurique, du chlore, de l'acide azotique, etc. Des objections sérieuses ont été faites à plusieurs de ces procédés. (Blondlot.)

On détruit généralement aujourd'hui les matières organiques à l'aide du mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium. (V. § 15, p. 61.) Ce procédé a l'avantage de s'appliquer à la recherche de tous les poisons minéraux. Les matières suspectes, coupées en petits morceaux s'il y a lieu, sont mêlées avec leur poids d'acide chlorhydrique pur. On chauffe le mélange et on y projette par petites portions du chlorate de potassium, jusqu'à ce que le liquide soit devenu clair et filtrable. Dans un grand nombre de cas, la simple digestion des matières suspectes avec de l'acide chlorhydrique sera suffisante et même préférable.

2° *On précipite l'arsenic à l'état de sulfure insoluble.* Pour cela on dirige dans le liquide chlorhydrique clair et filtré un courant d'hydrogène sulfuré, en ayant soin de maintenir le liquide à une température de 60° environ. Puis on abandonne à elle-même, dans un vase bouchant à l'émeri et pendant 24 heures environ, la liqueur chargée d'hydrogène sulfuré. Il y a ordinairement alors, au fond du vase, un dépôt jaune sale que l'on recueille sur un filtre.

3° *On sépare le sulfure d'arsenic des matières étrangères qui ont été précipitées avec lui.* Pour opérer cette séparation, on arrose le précipité qui se trouve sur le filtre et qui a été préalablement bien lavé, avec de l'ammoniaque étendue, qui dissout le sulfure d'arsenic et est sans action sur le sulfure d'antimoine et les sulfures métalliques. Il reste sur le filtre du soufre, beaucoup de matières organiques et, dans certains cas, des sulfures métalliques. Ce résidu est mis de côté et sert à la recherche des métaux toxiques. Le liquide qui s'écoule est reçu dans une capsule, puis évaporé à siccité. On obtient ainsi du sulfure d'arsenic qu'on peut caractériser comme il sera dit plus loin.

Le plus souvent on préfère transformer le sulfure d'arsenic en un composé oxygéné de l'arsenic, de façon à pouvoir introduire cette combinaison dans l'appareil de Marsh pour la caractériser par l'obtention de l'arsenic métalloïdique.

Digitized by Google

4° Pour cela *on oxyde le sulfure d'arsenic par l'acide azotique*. On obtient ainsi de l'acide arsénique et de l'acide sulfurique. On chauffe jusqu'à siccité complète, car il est important de ne pas introduire d'acide azotique dans l'appareil de Marsh. Blondlot a, en effet, découvert les deux faits importants qui suivent.

a) Il ne se forme plus d'hydrogène arsénié dans l'action de l'hydrogène naissant sur l'anhydride arsénieux, en présence de l'acide azotique; dans ce cas, le produit de la réduction de l'anhydride arsénieux est l'hydrure d'arsenic solide, ou plutôt l'arsenic métalloïdique lui-même; dans tous les cas, un corps non volatil.

b) Lorsqu'on ajoute des matières organiques au mélange, il se dégage de l'hydrogène arsénié, comme s'il n'y avait pas d'acide azotique.

B) Pour être certain que le corps isolé dans les opérations précédentes est bien de l'arsenic, *il faut opérer sa réduction à l'état métalloïdique*. Cette réduction peut s'opérer par *la méthode de Marsh*, méthode fondée sur les principes suivants déjà énoncés :

1° Les acides arsénieux et arsénique sont réduits par l'hydrogène naissant à l'état d'hydrogène arsénié. (V. § 58, p. 180.)

2° Cet hydrogène arsénié est décomposé au rouge en hydrogène et arsenic. (V. § 58, p. 181.)

L'appareil de Marsh se compose donc simplement d'un flacon à deux tubulures où se produit l'hydrogène. L'une des tubulures est fermée par un bouchon qui donne passage à un tube pour l'introduction des liquides (acide sulfurique étendu ; matières suspectes). L'autre porte un tube recourbé qui communique avec un tube plus large contenant du coton destiné à retenir les gouttelettes de liquide qui peuvent être entraînées mécaniquement. Ce tube est lui-même uni à un tube en verre vert peu fusible et étiré à son extrémité. Ce tube est destiné à être chauffé. (V. *fig.* 25.)

Il peut être mis en communication avec un tube à boules de Liebig renfermant une solution d'azotate d'argent destinée à retenir l'hydrogène arsénié qui n'aurait pas été décomposé. (V. § 58, p. 182.)

Il faut avoir soin de ne pas introduire dans l'appareil de Marsh de liquides tenant en dissolution des matières organiques albuminoïdes. Il se formerait en effet, dans ce cas, des bulles qui rempliraient le vase, et le liquide finirait par

Digitized by Google

déborder. C'est pour cette raison qu'on a soin de détruire les matières organiques. De plus, les liquides qu'on introduit dans l'appareil de Marsh ne doivent pas renfermer d'acide azotique, comme il a été dit plus haut.

La recherche de l'arsenic par l'appareil de Marsh se fait de la manière suivante : On introduit dans le flacon du zinc

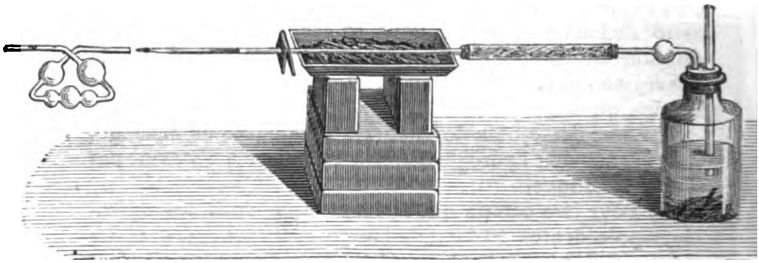


Fig. 25. — Appareil de Marsh.

pur et on y ajoute, par petites portions, de l'acide sulfurique étendu d'eau. (V. § 8, p. 31.) On obtient ainsi un dégagement lent d'hydrogène. Au bout d'un certain temps, on chauffe le tube en verre vert et on s'assure qu'il ne se forme pas d'anneau arsenical dans la partie froide du tube. Cet essai préliminaire, destiné à s'assurer de la pureté du zinc et de l'acide sulfurique, doit durer au moins une demi-heure.

On verse alors, par petites portions, le liquide suspect obtenu en dissolvant dans l'eau le résidu sec préparé comme il a été dit en *A* et que l'on suppose être de l'acide arsénique. Si cette substance se trouve, en effet, dans le résidu, on ne tarde pas à obtenir, dans la partie froide du tube en verre vert de l'appareil de Marsh, un anneau miroitant d'arsenic métalloïdique. C'est cet anneau qu'il faudra caractériser. (V. *ib. C*, p. 192.)

Le dégagement d'hydrogène doit toujours être assez lent pour que l'hydrogène arsénié ait le temps de se décomposer.

Telle est la méthode dite de Marsh, méthode qui est généralement employée dans les recherches toxicologiques nécessitées par les empoisonnements par l'anhydride arsénieux.

Digitized by Google

Cette méthode présente pourtant de graves inconvénients qui sont :

a) La longueur des opérations qu'il faut faire subir aux matières suspectes pour transformer l'arsenic en une combinaison oxygénée qu'on puisse introduire dans l'appareil de Marsh, et surtout la lenteur de la réduction par l'hydrogène naissant.

b) La difficulté d'avoir du zinc totalement exempt d'arsenic, la nécessité d'avoir de l'acide sulfurique exempt non-seulement d'arsenic, mais encore, suivant la remarque de Blondlot, de toute trace d'acide azotique ; enfin, l'opération préliminaire qu'il faut faire pour s'assurer de la pureté des réactifs.

c) La précipitation constante d'une partie de l'arsenic sur le zinc et, par conséquent, la certitude d'une perte considérable d'arsenic, perte qui s'élève souvent aux deux tiers de la quantité totale d'anhydride arsénieux.

Aussi beaucoup de chimistes préfèrent-ils produire un anneau arsenical directement avec le sulfure d'arsenic ou l'acide arsénique obtenus dans la série *A* d'opérations. Le sulfure est facilement réduit lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'une base métallique (carbonate de sodium) et d'un corps réducteur (charbon). Le soufre s'unit au métal de la base et l'oxygène, précédemment uni au métal, se porte sur le corps réducteur. L'arsenic, mis en liberté, se condense dans les parties froides du tube sous forme d'anneau. Plusieurs méthodes, basées sur ce fait, ont été indiquées pour la production du sulfure d'arsenic. Quant à l'acide arsénique, il est facilement réductible par le charbon. D'après Mohr [1], la méthode la plus simple pour séparer tout l'arsenic, sans l'emploi d'appareils à gaz, est la suivante :

L'acide arsénique, obtenu comme il a été dit en *A*, est dissous dans quelques gouttes d'eau. On ajoute au liquide du charbon de bois en gros grains sans poussier et l'on dessèche. Dans un tube de verre fermé inférieurement et à parois très-épaisses, on introduit les petits fragments de charbon, on place par-dessus une couche de petits morceaux de charbon pur et l'on chauffe d'abord la couche supérieure du charbon. L'oxygène est ainsi absorbé dans le tube imparfaitement fermé. On introduit peu à peu dans la flamme

[1] *Toxicologie chimique.*

Digitized by Google

la partie inférieure du tube et l'on obtient un dépôt d'arsenic.

Souvent on donne à l'expert un flacon renfermant encore des grains d'anhydride arsénieux, ou bien l'expert parvient à isoler des grains blancs dans les matières suspectes. Ces grains seront réduits par le charbon comme il a été dit plus haut (ou bien en se servant du dispositif indiqué au § 60, p. 185.)

C) Il faut démontrer que l'anneau métalloïdique obtenu est bien un anneau d'arsenic.

Cette démonstration se fait de la manière suivante :

1° *Cet anneau est d'un gris d'acier clair.*

2° *Il est volatil.* En le chauffant même légèrement, on peut le faire voyager d'un endroit à l'autre du tube.

3° *Lorsqu'on le chauffe un instant dans la flamme, il dégage une odeur alliacée caractéristique.*

4° *On peut transformer cet arsenic métalloïdique en acide arsénieux et en acide arsénique et le caractériser par les réactions les plus nettes de ces deux acides.*

Pour cela on dissout l'anneau dans l'acide azotique qui transforme l'arsenic en acide arsénique et l'on divise la solution en deux portions que l'on évapore.

a) La première est additionnée d'acide sulfureux qui transforme l'acide arsénique en *acide arsénieux*. On chasse, à l'aide de la chaleur, l'excès d'acide sulfureux, et l'on caractérise l'acide arsénieux obtenu, à l'aide de l'hydrogène sulfuré qui, en solution acide, détermine immédiatement la formation d'un précipité jaune de sulfure d'arsenic, soluble dans l'ammoniaque. (V. § 60, p. 185.)

b) La deuxième portion, exactement neutralisée, donne avec l'azotate d'argent un précipité rouge brique d'arséniate d'argent. (V. § 63, p. 196.)

Toutes ces réactions sont caractéristiques de la présence de l'arsenic.

Elles sont nécessaires, parce que les composés oxygénés de l'antimoine sont réduits par l'hydrogène naissant, comme les acides oxygénés de l'arsenic, et que l'hydrogène antimonié ainsi formé est décomposé par la chaleur, comme l'hydrogène arsénié, en hydrogène et en antimoine qui donne un anneau assez semblable à l'anneau arsenical.

On a décrit avec soin les différences des anneaux d'arsenic et des anneaux d'antimoine, quoiqu'en pratique on n'obtienne pas d'anneau d'antimoine. On se rappelle, en

Digitized by Google

effet, que, dans les opérations décrites en A, on a eu soin de traiter le sulfure d'arsenic par l'ammoniaque, qui ne dissout pas ou presque pas le sulfure d'antimoine.

Les anneaux d'antimoine sont plus noirs, mats, moins volatils. On peut encore les distinguer à l'aide de l'hypochlorite de calcium qui dissout les anneaux ou taches d'arsenic et est sans action sur les taches d'antimoine.

[Lorsqu'on a affaire à une tache qui renferme à la fois de l'arsenic et de l'antimoine, on pourrait séparer ces deux métalloïdes en les transformant en sulfures et en séparant les sulfures, en se fondant sur la solubilité du sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique et sur l'insolubilité du sulfure d'arsenic dans le même acide. Mais, comme il a été dit plus haut, ce cas ne se présente pas en pratique.]

La volatilisation de l'anneau, l'odeur alliacée qu'il dégage lorsqu'on le volatilise à l'air, et les réactions des acides arsénieux et arsénique constituent des preuves suffisantes de la présence de l'arsenic.

§ 61. — Arsénites.

Les arsénites sont encore incomplétement connus et en général instables. *Les arsénites alcalins sont solubles* et peuvent même cristalliser. Les autres arsénites sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

Les solutions des arsénites alcalins sont décomposées même par l'anhydride carbonique de l'air. On les obtient en faisant bouillir de l'anhydride arsénieux avec la solution d'un carbonate alcalin.

On se sert en médecine de l'*arsénite de potassium* AsO^3HK^2 qui constitue la base de la liqueur de Fowler. Cet arsénite agit comme l'anhydride arsénieux, sur lequel il a l'avantage d'être plus soluble dans l'eau.

Parmi les autres arsénites, il faut encore citer l'*arsénite de fer* qui se trouve dans certaines eaux minérales ferrugineuses ; enfin l'*arsénite de cuivre*. Ce dernier s'obtient en précipitant le sulfate de cuivre par de l'arsénite de potassium. Il constitue un arsénite basique d'une jolie couleur verte, qui est connu dans le commerce sous le nom de *vert de Scheele*. Cette couleur est dangereuse et a occasionné de nombreux accidents.

Digitized by Google

La formation de l'arsénite de cuivre sert aussi à caractériser les arsénites.

Caractères. — 1° *La solution des arsénites, acidulée par l'acide chlorhydrique, est précipitée en jaune par l'hydrogène sulfuré. Le précipité est soluble dans le sulfure d'ammonium* (V. § 30, p. 116) *et dans l'ammoniaque.* (V. § 60, p. 186.)

2° *Les arsénites précipitent en vert clair* (*vert de Scheele*) *les solutions des sels de cuivre.*

3° *Ils précipitent en jaune l'azotate d'argent. Le précipité est soluble dans la potasse. Si l'on chauffe cette dissolution, il se dépose de l'argent métallique.*

§ 62. — Acide arsénique.

AsO^4H^3.

Poids moléculaire : 142.

L'acide arsénique est sans emploi en médecine. Son histoire ne nous arrêtera donc pas, d'autant plus que les principaux points de cette histoire nous sont déjà connus.

On l'obtient en oxydant l'anhydride arsénieux à l'aide de l'acide azotique.

C'est un corps cristallisable, beaucoup plus soluble dans l'eau que l'anhydride arsénieux. Il n'est pas volatil comme ce dernier.

L'acide sulfureux le réduit à l'état d'acide arsénieux. On voit donc qu'il est facile de transformer l'acide arsénieux en acide arsénique et inversement l'acide arsénique en acide arsénieux. Le charbon réduit l'un et l'autre de ces acides à l'état métalloïdique, sous l'influence de la chaleur.

L'hydrogène naissant réduit l'acide arsénique comme l'acide arsénieux et le transforme en hydrogène arsénié.

Sous l'influence de la chaleur, cet acide perd de l'eau, et, au rouge, donne une masse blanche d'anhydride arsénique As^2O^5 qui, à une température plus élevée encore, se décompose en oxygène et en anhydride arsénieux. Les acides pyro- et méta-arsénique sont connus.

L'acide arsénique est caractérisé *par le précipité rouge brique, d'arséniate d'argent, qu'il donne avec l'azotate d'argent, après avoir été préalablement neutralisé par l'ammoniaque.*

Enfin, l'acide arsénique est un poison violent. Il a abso-

Digitized by Google

lument la même action que l'anhydride arsénieux, mais est moins fréquemment employé que celui-ci dans un but criminel. La solution concentrée provoque sur la peau des ulcères douloureux. La toxicologie de l'acide arsénique se confond avec celle de l'anhydride arsénieux.

§ 63. — Arséniates.

Les arséniates sont, en tout, analogues aux orthophosphates, avec lesquels ils sont isomorphes. On connaît des arséniates mono, bi et trimétalliques, correspondant aux phosphates mono, bi et trimétalliques.

$$AsO^4H^2M', \quad AsO^4HM'^2, \quad AsO^4M'^3.$$
$$PhO^4H^2M', \quad PhO^4HM'^2, \quad PhO^4M'^3.$$

a. Procédés de préparation. — 1° *On prépare les arséniates de sodium et de potassium en oxydant l'anhydride arsénieux par les azotates de sodium et de potassium.* (Codex.)

L'opération s'exécute en chauffant au rouge, dans un creuset de Hesse, le mélange de l'anhydride arsénieux et de l'azotate. On traite le résidu par l'eau et l'on fait cristalliser.

Pour préparer l'arséniate de sodium du Codex, on verse dans la liqueur du carbonate de sodium jusqu'à ce qu'elle ait une réaction alcaline bien prononcée. L'arséniate de sodium ainsi obtenu est un arséniate bimétallique AsO^4HNa^2.

Lorsqu'on prépare l'arséniate de potassium médicinal, on laisse cristalliser sans neutraliser. En effet, lorsque les eaux-mères ne rougissent plus le papier de tournesol, elles ne peuvent plus fournir de sel cristallisable.

Évaporées à siccité, elles laissent un résidu blanc, pulvérulent, déliquescent, qui est un arséniate de potassium contenant une plus forte proportion de métal que le précédent. L'arséniate de potassium du Codex est un arséniate acide ayant pour formule AsO^4H^2K.

2° *La plupart des autres arséniates s'obtiennent par double décomposition.*

b. Propriétés. — *Les arséniates monométalliques sont tous solubles dans l'eau, comme les phosphates correspondants. Les arséniates bi et trimétalliques sont tous insolubles, à l'exception des arséniates alcalins.*

Digitized by Google

Les métaux pesants ont une tendance à former des arséniates trimétalliques. Aussi, lorsqu'on traite l'azotate d'argent par une dissolution d'un arséniate neutre au papier de tournesol, mais renfermant encore un hydrogène acide, comme, par exemple, l'arséniate de sodium AsO^4HNa^2 correspondant au phosphate PhO^4HNa^2, on obtient un précipité d'arséniate d'argent trimétallique et de l'acide azotique libre. (V. § 56, p. 177.)

$$AsO^4HNa^2 + 3AzO^3Ag = AsO^4Ag^3 + 2AzO^3Na + AzO^3H$$

e. Caractères. — 1° *Les arséniates, acidulés par l'acide chlorhydrique et traités par l'hydrogène sulfuré, donnent, après un certain temps, un précipité jaune de sulfure d'arsenic.*

L'acide arsénique acidulé donne, en effet, lorsqu'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, du trisulfure d'arsenic, comme l'acide arsénieux, et du soufre. D'abord il ne se produit aucun précipité, mais, au bout d'un certain temps, l'acide arsénique est réduit à l'état d'acide arsénieux, il se précipite du soufre et du trisulfure d'arsenic. La chaleur accélère la formation du précipité.

2° *L'azotate d'argent donne avec les arséniates solubles un précipité rouge brique d'arséniate d'argent.*

3° *On peut caractériser les arséniates par la mise en liberté de l'arsenic,* comme il a été dit à propos de la toxicologie de l'anhydride arsénieux. (V. § 60, p. 191.)

Enfin, les arséniates, comme les phosphates, précipitent les solutions ammoniacales des sels de magnésium. L'arséniate ammoniaco-magnésien qui se précipite a pour formule $AsO^4Mg(AzH^4) + 6H^2O$ et est isomorphe avec le phosphate ammoniaco-magnésien $PhO^4Mg(AzH^4) + 6H^2O$.

Les arséniates acidulés par l'acide azotique donnent aussi, avec le molybdate d'ammonium, un précipité jaune d'arsénio-molybdate d'ammonium, correspondant au phospho-molybdate d'ammonium.

On emploie quelques arséniates en médecine. Les arséniates alcalins, notamment, remplacent l'anhydride arsénieux, dont ils ont les propriétés médicinales.

Nous avons décrit déjà la préparation de ces arséniates. Quant à leurs propriétés, l'*arséniate de potassium* cristallise en prismes. Il est très-soluble dans l'eau. La dissolution est acide au papier de tournesol. Il a pour formule AsO^4H^2K et porte le nom de *sel arsenical de Macquer.*

Digitized by Google

L'*arséniate de sodium* entre dans la *liqueur de Pearson*. Lorsqu'on le fait cristalliser au-dessous de 20°, il se dépose avec 7 molécules d'eau de cristallisation et alors est efflorescent. Au-dessus de 20°, il ne cristallise plus qu'avec 4 molécules d'eau et n'est plus efflorescent. Il a pour formule AsO^4HNa^2.

L'*arséniate ferreux* est quelquefois employé en médecine. On l'obtient en précipitant une dissolution de sulfate ferreux par de l'arséniate de sodium; c'est un corps amorphe d'un vert pâle, qui s'oxyde partiellement au contact de l'air.

§ 64. — ANTIMOINE.

Mentionné dans les travaux de Basile Valentin au xve siècle. — *Poids atomique* : 122. — *Poids moléculaire* : 488 (?)

a. État naturel; emploi en médecine. — L'antimoine se rencontre quelquefois, dans la nature, à l'état de liberté. Le minerai d'antimoine le plus répandu est le trisulfure d'antimoine Sb^2S^3, connu sous le nom de *stibine*.

Plusieurs combinaisons antimoniales constituent des médicaments importants. On ne se sert plus aujourd'hui, en médecine, de l'antimoine métalloïdique qu'on administrait autrefois, comme purgatif, sous forme de pilules, lesquelles traversaient le tube digestif en restant en grande partie inattaquées et pouvaient être employées plusieurs fois. (*Pilules perpétuelles.*) On faisait aussi des coupes d'antimoine, dans lesquelles on faisait macérer du vin qui acquérait, au bout d'un certain temps, des propriétés émétiques. (*Coupes émétiques; calices vomitoires.*)

b. Préparation. — On prépare industriellement l'antimoine en fondant son sulfure pour en séparer la gangue, grillant le sulfure ainsi purifié, de façon à le transformer partiellement en oxyde, et réduisant à l'aide de charbon imprégné de carbonate de sodium le mélange d'oxyde et de sulfure d'antimoine. Le charbon s'empare de l'oxygène et réduit l'oxyde d'antimoine à l'état d'antimoine libre, tandis que le soufre se combine au sodium pour former une scorie de sulfure de sodium qui surnage l'antimoine fondu.

c. Purification. — L'antimoine du commerce n'est pas pur. Il renferme du plomb, du soufre, de l'arsenic, etc., dont

Digitized by Google

il faut le débarrasser pour les usages médicaux. De nombreux procédés ont été indiqués pour la purification de l'antimoine. Un des plus sûrs consiste à attaquer l'antimoine du commerce par de l'acide azotique qui transforme le métalloïde en un oxyde insoluble et fait passer les impuretés à l'état de combinaisons solubles. On lave l'oxyde ainsi obtenu, on le dessèche et on le réduit en le fondant avec du sucre, ce qui revient à le réduire par le charbon, le sucre donnant un résidu de charbon par sa calcination en vase clos.

d. Propriétés. 1° Physiques. — L'antimoine est un corps solide, d'un blanc d'argent, possédant l'éclat métallique. Sa texture est lamelleuse. Il est cassant. Les pains d'antimoine du commerce présentent une cristallisation dite *en feuilles de fougère*. La densité de l'antimoine est d'environ 6,7. Ce métalloïde entre en fusion à 450° et se volatilise au rouge.

2° Chimiques. — L'antimoine est inaltérable à l'air, à la température ordinaire ; mais lorqu'on le porte au rouge, il brûle dans l'air atmosphérique avec un vif éclat, en répandant d'abondantes fumées blanches d'oxyde d'antimoine Sb^2O^3, sans qu'il y ait dégagement d'odeur alliacée. Il se combine directement au chlore, au brome et à l'iode.

L'acide chlorhydrique attaque difficilement l'antimoine. L'acide azotique transforme ce métalloïde en une poudre blanche insoluble d'un oxyde intermédiaire Sb^2O^4 ou d'un acide antimonique. L'eau régale dissout l'antimoine en le transformant en protochlorure $SbCl^3$ ou en perchlorure d'antimoine $SbCl^5$.

L'antimoine, comme le phosphore et l'arsenic, paraît exister sous une modification allotropique.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 65. — Hydrogène antimonié.

SbH^3.

L'hydrogène antimonié présente avec l'hydrogène arsénié les plus grandes analogies.

Il n'a jamais été obtenu à l'état de pureté et se produit par l'action de l'hydrogène naissant sur un composé anti-

Digitized by Google

monié soluble, et par celle de l'acide chlorhydrique sur un alliage d'antimoine et de zinc.

L'hydrogène antimonié est gazeux et décomposable par la chaleur en antimoine et en hydrogène. Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre. Lorsqu'on écrase la flamme avec une soucoupe de porcelaine de façon à rendre la combustion incomplète, il se dépose sur la soucoupe de l'antimoine métalloïdique sous forme de taches semblables aux taches d'arsenic. Nous avons vu (V. § 60, p. 193) comment il était possible de distinguer les taches d'arsenic de celles d'antimoine.

D'après tous ces faits, il est facile de voir que l'histoire de l'hydrogène antimonié est pour ainsi dire calquée sur celle de l'hydrogène arsénié.

Enfin, l'action de l'hydrogène antimonié sur le sang est moindre, mais de même nature que celle de l'hydrogène arsénié.

On a également signalé un hydrure d'antimoine solide, analogue à l'hydrure d'arsenic.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE.

§ 66. — Trichlorure d'antimoine.

$SbCl^3$.

Synonymie : Beurre d'antimoine. — *Poids moléculaire :* 226,5.

a. Emploi en médecine. — Le chlorure d'antimoine est un caustique des plus puissants On s'en sert à l'état *liquide* contre la pustule maligne, les morsures des serpents venimeux et celles des chiens enragés ; ce caustique présente l'avantage de pénétrer profondément dans les tissus à travers les solutions de continuité produites par les morsures.

b. Préparation. — *On prépare le chlorure d'antimoine en décomposant le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique* (Codex). (V. § 28, p. 111.) On concentre le liquide obtenu et on soumet le produit à la distillation.

c. Propriétés. 1° Physiques. — Le chlorure d'antimoine est, à la température ordinaire, un corps blanc jaunâtre, translucide. Il prend à l'air humide une consistance bu-

Digitized by Google

tyreuse qui lui avait fait donner autrefois le nom de *beurre d'antimoine*. Ce composé entre en fusion à la température de 72° et bout à 223°. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans très-peu d'eau. Il est même déliquescent.

2° Chimiques. — *Une plus grande quantité d'eau décompose le chlorure d'antimoine en acide chlorhydrique et en oxychlorure d'antimoine* (V. § 12, p. 51) d'après l'équation :

$$\underbrace{SbCl^3}_{\text{Chlorure d'antimoine.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{SbOCl}_{\text{Oxychlorure d'antimoine.}}$$

L'oxychlorure d'antimoine est soluble dans l'acide chlorhydrique ayant un certain degré de concentration. Baudrimont a montré que l'acide chlorhydrique le plus faible qui puisse dissoudre le chlorure d'antimoine sans décomposition doit avoir pour composition $HCl + 8H^2O$. Cet oxychlorure est également soluble dans l'acide tartrique et la solution tartrique n'est plus précipitable, comme la solution chlorhydrique, par une plus grande quantité d'eau.

Enfin, l'action prolongée de l'eau décompose l'oxychlorure lui-même en donnant naissance à de l'oxyde d'antimoine. On employait autrefois en médecine un précipité blanc connu sous le nom de *poudre d'Algaroth*, qu'on obtenait en versant du protochlorure d'antimoine *liquide* dans 40 fois son poids d'eau. La poudre d'Algaroth est de l'oxychlorure d'antimoine $SbOCl$ mélangé d'oxyde d'antimoine Sb^2O^3.

D'après tout ce qui précède, on conçoit qu'il faut des précautions particulières pour obtenir une dissolution de trichlorure d'antimoine. Le chlorure d'antimoine *liquide* se prépare en disposant un entonnoir sur un flacon et mettant dans la douille de l'entonnoir des cristaux de chlorure d'antimoine. On place le tout près d'une capsule pleine d'eau sous une cloche de verre (Codex). Le chlorure d'antimoine absorbe alors l'humidité de l'air et tombe en déliquescence.

En faisant passer un courant de chlore sur du trichlorure d'antimoine ou en projetant de l'antimoine finement pulvérisé dans du chlore en excès, on obtient un autre chlorure d'antimoine : le *pentachlorure* $SbCl^5$. C'est un liquide jaune, fumant, se prenant à 0° en une masse cristalline.

Digitized by Google

La distillation le décompose partiellement en chlore et en trichlorure. Enfin, le pentachlorure d'antimoine est également décomposé par l'eau. Ce corps est sans usage.

§ 67. — COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît trois composés oxygénés de l'antimoine, savoir : le *protoxyde d'antimoine* (Sb^2O^3), correspondant à l'anhydride azoteux Az^2O^3, à l'anhydride phosphoreux Ph^2O^3 et à l'anhydride arsénieux As^2O^3 ; l'*oxyde intermédiaire* (Sb^2O^4), analogue au peroxyde d'azote Az^2O^4 ; enfin, l'*anhydride antimonique* (Sb^2O^5), auquel correspondent les anhydrides azotique Az^2O^5, phosphorique Ph^2O^5 et arsénique As^2O^5.

A ces composés oxygénés de l'antimoine se rattachent des acides qui présentent avec les acides des métalloïdes de la troisième famille les plus grandes analogies. (V. § 73, p. 212.)

§ 68. — Protoxyde d'antimoine.

Sb^2O^3.

Synonymie : Anhydride antimonieux. Fleurs argentines d'antimoine. — *Poids moléculaire :* 288.

a. Emploi en médecine. — L'oxyde d'antimoine est rarement employé en médecine aujourd'hui. Son action est analogue à celle de l'émétique. Il entre dans la composition de la *poudre de James,* qui renferme en outre du phosphate tricalcique.

Le Codex mentionne les *fleurs argentines d'antimoine* ou oxyde d'antimoine cristallisé, obtenu par la voie sèche, et l'*oxyde d'antimoine par précipitation,* qui se prépare par la voie humide.

b. Préparation. — 1° Les *fleurs argentines d'antimoine* s'obtiennent par la combustion de l'antimoine à l'air. L'oxydation s'effectue dans un têt à rôtir qu'on place dans le moufle d'un fourneau de coupellation. L'antimoine entre

Digitized by Google

en fusion, s'oxyde et se convertit en oxyde d'antimoine qui se dépose généralement en cristaux prismatiques sur les parois du têt et sur la surface de l'antimoine.

2° *L'oxyde d'antimoine par précipitation* se prépare en décomposant l'oxychlorure d'antimoine par du carbonate acide de potassium. La formule suivante rend compte de la réaction :

$$\underbrace{2\,SbOCl}_{\text{Oxychlorure d'antimoine.}} + \underbrace{2\,CO^2KH}_{\text{Carbonate acide de potassium.}} = \underbrace{2\,CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

$$+ \underbrace{2\,KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{Sb^2O^3}_{\text{Oxyde d'antimoine.}}$$

Au lieu d'employer l'oxychlorure d'antimoine, on peut aussi décomposer, plus simplement, le trichlorure d'antimoine par une base :

$$2\,SbCl^3 + 6\,KOH = 6\,KCl + Sb^2O^3 + 3\,H^2O.$$

Dans les deux cas on lave et l'on dessèche le précipité.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'oxyde d'antimoine constitue une masse blanche ou grisâtre. Il cristallise, comme l'anhydride arsénieux, tantôt en prismes, tantôt en octaèdres. Mais la forme habituelle de ces deux corps n'est pas la même : celle de l'oxyde d'antimoine est la forme prismatique, tandis que celle de l'anhydride arsénieux est la forme octaédrique. L'oxyde d'antimoine fond au rouge et se sublime lorsqu'on le chauffe, en vase clos, à une température plus élevée encore. Il est très-peu soluble dans l'eau.

2° Chimiques. — L'oxyde d'antimoine est soluble dans les acides. Il se comporte comme un oxyde basique. En général, lorsqu'on traite l'oxyde d'antimoine par un acide, il se produit un sel dans lequel l'hydrogène de l'acide est remplacé, non pas par de l'antimoine, mais par le groupement monoatomique $(Sb'''\,O'')'$, groupement qui porte le nom *d'antimonyle*. Ex :

$$Sb^2O^3 + 2\,HCl = H^2O + 2\,SbOCl.$$

Digitized by Google

L'antimoine lui-même Sb''' peut se substituer à trois atomes d'hydrogène des acides pour former de véritables sels, semblables aux sels des métaux proprement dits ; mais ces composés sont très-peu stables.

A l'anhydride antimonieux Sb^2O^3 correspond aussi un hydrate SbO^2H, qui fonctionne comme un acide faible. Cet hydrate, analogue à l'acide azoteux AzO^2H, fournit des antimonites, SbO^2M. L'hydrate normal SbO^3H^3, qui correspondrait aux acides phosphoreux PhO^3H^3 et arsénieux AsO^3H^3, et les sels de cet hydrate n'ont pas été obtenus.

d. Caractères des combinaisons antimonieuses en général. — 1° *Toutes les combinaisons d'antimoine chauffées avec du charbon et du carbonate de sodium sont réduites. Il se forme un globule d'antimoine qui, projeté sur le sol, se divise en une multitude de globules plus petits qui brûlent et laissent derrière eux une traînée blanche d'oxyde d'antimoine.*

2° *Les solutions acides des composés antimonieux (anhydride et sels) sont précipitées par l'eau.* (V. § 66, p. 200.) *Le précipité est soluble dans les acides tartrique et citrique; la présence de ces acides empêche la formation d'un nouveau précipité sous l'influence d'une plus grande quantité d'eau.*

3° *Ces solutions acides donnent, avec l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune-orange de sulfure d'antimoine* (Sb^2S^3) *soluble dans le sulfure ammonique, insoluble dans le carbonate d'ammonium* (car. dist. d'avec l'arsenic) [V. § 60, p. 186.]

4° *La potasse et la soude les précipitent en blanc. Le précipité est soluble dans un excès d'alcali.* L'ammoniaque donne également un précipité blanc avec les solutions antimonieuses, mais le précipité blanc est insoluble dans un excès.

5° *Le zinc précipite l'antimoine de ses dissolutions acides.* Le précipité se présente sous forme d'une poudre noire.

6° Enfin l'appareil de Marsh peut servir à caractériser l'antimoine aussi bien que l'arsenic. (V. § 60, p. 189.)

§ 69. — Anhydride et acides antimoniques.

A l'anhydride antimonique Sb^2O^5 se rattachent plusieurs acides qui en dérivent par la fixation d'une ou de plusieurs molécules d'eau. Ces composés sont absolument analogues aux acides phosphoriques ; c'est-à-dire qu'on connaît un

Digitized by Google

acide antimonique normal SbO^4H^3, un acide pyro-antimonique $Sb^2O^7H^4$, un acide méta-antimonique SbO^3H.

L'acide normal SbO^4H^3 ne donne pas d'antimoniates correspondants. Traité par les alcalis, il donne des pyro-antimoniates.

Tous ces acides perdent de l'eau sous l'influence de la chaleur et se convertissent en anhydride antimonique.

Deux de leurs sels présentent seuls un certain intérêt. Ce sont :

1° Le *biméta-antimoniate acide de potassium* $Sb^2O^6KH + H^2O$, appelé encore en pharmacie *antimoine diaphorétique lavé*. Pour préparer ce sel, on projette par petites portions, dans un creuset chauffé au rouge, un mélange d'antimoine et d'azotate de potassium pulvérisés. On maintient au rouge pendant quelque temps, puis on porphyrise la masse et on la lave à grande eau. On dissout ainsi l'azotate de potassium et du méta-antimoniate neutre. Le résidu, qui doit être d'une blancheur parfaite, constitue l'*antimoine diaphorétique lavé*. (Codex.) Cette préparation, également connue sous le nom d'*oxyde blanc d'antimoine*, est encore quelquefois employée en médecine. Elle agit comme le tartre stibié, mais avec moins de constance. En effet, toutes ces combinaisons insolubles de l'antimoine n'agissent qu'après être entrées en dissolution à la faveur d'un acide. Les quantités dissoutes varient et par conséquent l'effet physiologique cherché est lui-même variable.

Les eaux de lavage de la préparation de l'antimoine diaphorétique lavé renferment, avons-nous dit, du méta-antimoniate neutre soluble. Ces eaux de lavage, étant saturées par l'acide sulfurique, fournissent un précipité d'acide méta-antimonique SbO^3H, autrefois connu sous le nom de *matière perlée de Kerkringius*. (Codex.)

2° Le *pyro-antimoniate acide de potassium* $Sb^2O^7K^2H^2 + 6H^2O$, auquel Fremy avait donné le nom de biméta-antimoniate de potassium. Ce sel est soluble dans l'eau et donne avec les sels de sodium un précipité grenu.

[On obtient facilement un réactif précipitant immédiatement les sels de sodium, en calcinant 1 partie d'antimoine avec 4 parties d'azotate de potassium, fondant le produit ainsi obtenu avec son poids de carbonate de potassium et dissolvant la masse dans l'eau.]

Digitized by Google

§ 70. — COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE SOUFRE.

Aux deux oxydes d'antimoine Sb^2O^3 et Sb^2O^5 correspondent deux sulfures, Sb^2S^3 et Sb^2S^5.

1° Le *trisulfure d'antimoine* Sb^2S^3 se trouve dans la nature en masses radiées d'une structure cristalline, d'un gris d'acier. Il porte le nom minéralogique de *stibine*. Il sert à la préparation de l'antimoine (V. § 64, p. 197), de l'hydrogène sulfuré (V. § 28, p. 111), du chlorure d'antimoine (V. § 66, p. 199), du kermès.

On peut préparer artificiellement le trisulfure d'antimoine pur en chauffant de l'antimoine purifié avec de la fleur de soufre. (Codex.)

On obtient aussi le trisulfure, sous forme d'un précipité jaune-orange, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution du trichlorure d'antimoine ou, en général, dans les solutions acides des combinaisons antimonieuses. (V. § 30, p. 117.)

Calciné au contact de l'air, le sulfure d'antimoine entre en fusion, puis se combine à l'oxygène; il se dégage de l'anhydride sulfureux et il se forme de l'oxyde d'antimoine. Par une calcination incomplète, l'oxyde formé reste mélangé à une certaine quantité de sulfure. On se servait autrefois en médecine de plusieurs de ces *oxysulfures* connus sous les noms de *verre d'antimoine, foie d'antimoine, crocus metallorum,* etc. Ces préparations ne sont plus usitées que dans la médecine vétérinaire.

Le trisulfure d'antimoine est un véritable anhydrosulfide. Il se dissout dans les sulfures alcalins en donnant des sulfantimonites.

Le kermès est *un mélange de sulfure d'antimoine et d'antimonite de sodium renfermant un peu de sulfure de sodium.* Cette préparation a joui autrefois d'une grande réputation; aujourd'hui encore, elle est fréquemment employée en médecine.

On prépare le kermès en faisant bouillir une dissolution de carbonate de sodium tenant en suspension du sulfure d'antimoine. Après une ébullition d'environ une demi-heure, on filtre la solution bouillante et on laisse refroidir le liquide filtré, d'où se dépose alors une poudre rouge qui n'est autre

Digitized by Google

chose que le kermès. Le kermès employé en médecine doit être exclusivement préparé au moyen de ce procédé, dit *méthode de Cluzel.* (Codex.)

On peut, en effet, préparer un kermès par voie sèche, en chauffant au rouge un mélange de carbonate de sodium et de sulfure d'antimoine et reprenant la masse par l'eau bouillante. (*Méthode de Berzélius.*)

La théorie de l'opération est la suivante :

Une partie du carbonate de sodium réagit sur une partie du sulfure d'antimoine d'après l'équation :

$$\underbrace{Sb^2S^3}_{\text{Sulfure d'antimoine.}} + \underbrace{3\,CO^3Na^2}_{\text{Carbonate de sodium.}} = \underbrace{3\,CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{3\,Na^2S}_{\text{Sulfure de sodium.}} + \underbrace{Sb^2O^3}_{\text{Oxyde d'antimoine.}}$$

Il y a donc dès lors quatre corps en présence : du sulfure d'antimoine, du sulfure de sodium, de l'oxyde d'antimoine et du carbonate de sodium. Le sulfure d'antimoine se dissout dans le sulfure de sodium (V. § 30, p. 117), et l'oxyde d'antimoine décompose le carbonate de sodium pour donner naissance à de l'antimonite de sodium. Mais la solubilité du sulfure d'antimoine dans la dissolution de sulfure de sodium et celle de l'antimonite de sodium sont moindres à froid. Par le refroidissement des liqueurs, il se dépose donc du sulfure d'antimoine et de l'antimonite de sodium, dont le mélange constitue le kermès.

Le kermès est souvent fraudé dans le commerce. *Il doit se dissoudre totalement dans l'acide chlorhydrique et former une solution incolore.* L'*ocre* et la *brique* qui peuvent avoir été mêlés au kermès resteraient au fond du vase. Le *peroxyde de fer* déterminerait la coloration jaune de la dissolution, dans laquelle on pourrait du reste facilement démontrer la présence d'un sel de fer. (V. *Fer.*)

Le kermès est une poudre d'un brun velouté ; il est inodore, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque [1].

2° *Le pentasulfure d'antimoine* Sb^2S^5, *ou soufre doré d'antimoine, s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution acide de pentachlorure d'antimoine.* On l'emploie quelquefois en médecine. On le préfère

[1] L'ammoniaque dissout le *soufre doré d'antimoine.* On pourrait donc constater, à l'aide de ce réactif, la présence de soufre doré dans le kermès.

Digitized by Google

même en Allemagne au kermès. *On prépare le soufre doré destiné aux usages médicaux, en décomposant le sulfantimoniate de sodium par l'acide chlorhydrique :*

$$\underbrace{2\,SbS^4Na^3}_{\text{Sulfantimoniate de sodium.}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{6\,NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{Sb^2S^5}_{\text{Pentasulfure d'antimoine.}} + \underbrace{3\,H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}}$$

Ce sulfure est une poudre jaune-orange. Il se dissout, comme le trisulfure, dans les hydrates et les sulfures alcalins. Il donne ainsi naissance à de véritables sels, les *sulfantimoniates*. (V. § 30, p. 115.)

L'un de ces sulfantimoniates, le *sulfantimoniate de sodium* ou *sel de Schlipp,* dont la formule est $SbS^4Na^3 + 9\,H^2O$, est également employé en médecine à la place du kermès, surtout en Allemagne. Il sert aussi, comme nous l'avons dit, à préparer le soufre doré d'antimoine.

On prépare ce sel en fondant dans un creuset du pentasulfure d'antimoine ou, ce qui revient au même, un mélange de trisulfure et de soufre avec du carbonate de sodium et un peu de charbon. Le produit de la réaction, étant refroidi, est épuisé à chaud par l'eau. La solution filtrée abandonne des cristaux volumineux et presque incolores de sulfantimoniate de sodium. Ce sel est très-altérable et ses cristaux se recouvrent rapidement d'une couche de pentasulfure. C'est en décomposant par l'acide chlorhydrique une dissolution de ce sel qu'on obtient le soufre doré d'antimoine.

On peut également obtenir le soufre doré d'antimoine en précipitant les eaux-mères provenant de la préparation du kermès par un excès d'acide acétique. (Codex.)

Dans ce cas, on obtient un mélange de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine. Il reste en effet, dans les eaux-mères de la préparation du kermès, du trisulfure d'antimoine en dissolution dans le sulfure de sodium, c'est-à-dire du sulfantimonite de sodium. A l'air, ce sulfantimonite passe partiellement à l'état de sulfantimoniate. Par l'action des acides, on obtiendra donc un mélange de trisulfure et de pentasulfure. Le trisulfure semble du reste exister constamment à côté du pentasulfure dans le soufre doré d'antimoine.

On emploie en peinture, sous le nom de *cinabre d'antimoine,* un oxysulfure (Sb^2S^3O) qu'on obtient en faisant bouillir un mélange d'une solution acide de chlorure d'antimoine et d'une solution d'hyposulfite de sodium en excès.

Digitized by Google

§. 71. — BISMUTH.

Signalé au XVIe siècle par Agricola. — *Poids atomique :* 210. — *Poids moléculaire :* 840 (?)

Le bismuth ne figure pas parmi les métalloïdes, dans la classification de Dumas. Ses propriétés rapprochent toutefois tellement cet élément de l'antimoine, qu'on ne saurait séparer l'histoire de ces deux corps. Du reste, un seul des composés du bismuth, le sous-nitrate, est intéressant pour le médecin et nous arrêtera.

a. Préparation. — Le bismuth se rencontre généralement à l'état natif. On le prépare par une simple fusion destinée à le séparer de sa gangue. On trouve aussi le bismuth à l'état d'oxyde, de carbonate et de sulfure.

b. Purification. — Le bismuth du commerce n'est pas pur. Il renferme habituellement du fer, du plomb, du soufre, de l'arsenic. *On le purifie en le fondant avec de l'azotate de potassium.*

On transforme ainsi, en sulfate et en arséniate de potassium, le soufre et l'arsenic qui souillent le bismuth. Celui-ci se trouve à la partie inférieure du creuset et est recouvert d'une scorie qu'on sépare mécaniquement. Le bismuth ainsi obtenu n'est pas chimiquement pur ; mais il ne contient pas d'arsenic et on peut l'employer en cet état en pharmacie. (Codex.)

c. Propriétés. 1° Physiques. — Le bismuth a l'apparence métallique. Il est blanc avec une teinte jaune rougeâtre, dur et cassant. Il fond à 247° et cristallise, en se refroidissant, en rhomboèdres très-voisins du cube et superposés en trémies. Au rouge blanc, le bismuth entre en ébullition. Sa densité est de 9,9.

2° Chimiques. — Le bismuth s'unit directement au chlore en donnant un chlorure ($Bi\,Cl^3$) analogue au trichlorure d'antimoine et, comme ce dernier, décomposable par l'eau, qui y détermine un précipité d'oxychlorure de bismuth ($Bi\,O\,Cl$).

Inaltérable à l'air sec, le bismuth se ternit à l'air humide. Chauffé en présence de l'air atmosphérique, le bismuth s'oxyde rapidement. Les oxydes de bismuth correspondent à ceux d'antimoine. (V. § 73, p. 212.) Toutefois ces oxydes se rapprochent des oxydes métalliques. Ainsi l'oxyde Bi^2O^3

Digitized by Google

est un anhydride basique. L'hydrate BiO^2H ne fonctionne pas comme un acide, mais bien comme une base, et les acides bismuthiques, qui correspondent aux acides antimoniques, sont instables.

L'acide azotique dissout facilement le bismuth en donnant naissance à de l'azotate de bismuth $(AzO^3)^3Bi'''$.

d. Caractères des sels de bismuth. — 1° *Les sels normaux de bismuth, solubles dans l'eau ou dans les acides étendus, sont précipités par l'eau, comme les composés de l'antimoine; mais le précipité est insoluble dans l'acide tartrique.* (V. § 68, p. 203.)

2° *L'hydrogène sulfuré détermine dans les solutions de bismuth un précipité noir de sulfure de bismuth* (Bi^2S^3). *Le précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans le sulfure ammonique* (2e section). (V. § 30, p. 118.)

3° *La potasse, la soude, l'ammoniaque, c'est-à-dire les oxydes alcalins, précipitent en blanc les sels de bismuth. Le précipité est insoluble dans un excès de réactif.*

Ce précipité n'est autre chose que l'hydrate de bismuth BiO^2H.

4° *L'acide sulfurique, qui précipite les solutions des sels de plomb, ne précipite pas celles des sels de bismuth.*

§ 72. — Sous-nitrate de bismuth.

$AzO^4Bi''' + H^2O$.

Synonymie : Sous-azotate de bismuth. Blanc de fard.

Le sous-azotate de bismuth a pour formule $AzO^4Bi''' + H^2O$ et peut être considéré comme représentant un *azotate normal* correspondant à l'acide azotique normal AzO^4H^3 inconnu, mais analogue aux acides phosphorique PhO^4H^3, arsénique AsO^4H^3, etc. On peut aussi l'envisager comme un méta-azotate (AzO^3M') renfermant le groupement monoatomique bismuthyle $(Bi''' O'')'$, analogue au groupement antimonyle $(Sb''' O'')'$. (V. §. 68, p. 202.) Le sous-nitrate de bismuth devrait dans cette hypothèse se formuler : $AzO^3(BiO)$.

a. Emploi en médecine. — Le sous-nitrate de bismuth est un antacide. Il est décomposé par l'hydrogène sulfuré. Aussi, après son ingestion, les fèces sont-ils colorés en noir. On le prescrit à l'intérieur, à doses élevées (2-30 grammes), dans certaines diarrhées, dans des affections chroniques de l'estomac, etc.

Appliqué sur les plaies, il agit comme désinfectant.

Digitized by Google

b. Préparation. — *On prépare le sous-nitrate de bismuth en traitant le nitrate de bismuth par une certaine quantité d'eau.* Il se précipite du sous-nitrate de bismuth, qu'on lave à l'eau et qu'on dessèche.

c. Impuretés. — Le sous-nitrate de bismuth contient souvent du *plomb,* du *cuivre,* de *l'arsenic.*

En dissolvant le sous-nitrate dans l'acide azotique, on peut constater la présence du plomb à l'aide de l'acide sulfurique, qui donne un précipité blanc de sulfate de plomb, si ce métal se trouve dans la dissolution, et la présence du cuivre à l'aide de l'ammoniaque, qui communiquerait alors à la liqueur une teinte bleue. Quant à l'arsenic, on reconnaît sa présence en chauffant le sous-nitrate avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses aient été chassées, et en introduisant le produit dans l'appareil de Marsh. S'il y a de l'arsenic, on obtient un anneau arsenical facile à caractériser.

D'autres impuretés peuvent encore souiller le sous-nitrate de bismuth ou y être mélangées par fraude. Le cadre de cet ouvrage ne me permet pas d'insister sur tous les cas qui peuvent se présenter.

d. Propriétés. — Le sous-nitrate de bismuth est une poudre d'un blanc nacré, insoluble dans l'eau. On doit la conserver à l'abri des émanations d'hydrogène sulfuré qui la colorent en brun.

§ 73. — Relations des éléments de la troisième famille.

Je joins le bismuth, dont l'étude vient d'être faite, aux métalloïdes de la troisième famille.

On observe, entre les différents éléments de cette famille, la gradation qui a été signalée entre les éléments de la première et de la deuxième famille, comme il est facile de s'en rendre compte par l'inspection du tableau ci-joint :

	Az.	Ph.	As.	Sb.	Bi.
Points de fusion.....	Gaz permanent.	44°	180°	450°	247 Fait exception.
Poids atomiques.....	14	31	75	122	210
Densité de l'élément à l'état solide.....	Inconnue.	1,8	5,7	6,8	9,8

Digitized by Google

Les éléments de la première famille forment avec l'hydrogène des combinaisons dans lesquelles il entre un atome d'hydrogène et un atome du métalloïde de la famille. Ex. : HCl, HBr, HI, HFl. Ceux de la deuxième famille forment avec l'hydrogène des combinaisons dans lesquelles deux atomes d'hydrogène sont unis à un atome du métalloïde. Ex. : H^2O, H^2S, H^2Se, H^2Te. Les combinaisons hydrogénées des métalloïdes de la troisième famille ont pour formule AzH^3, PhH^3, AsH^3, SbH^3. On ne connaît pas de combinaison hydrogénée du bismuth.

Ces éléments jouent donc, dans ces combinaisons, le rôle d'éléments trivalents. Ils sont toutefois pentatomiques, car on connaît plusieurs composés dans lesquels un seul atome de l'élément fixe 5 atomes d'un ou de plusieurs éléments monoatomiques. Ex : AzH^4Cl, $PhCl^5$, $AsCl^5$, $SbCl^5$.

Les relations des éléments de la troisième famille ressortent surtout de l'étude de leurs dérivés oxygénés. On connaît en effet deux séries d'anhydrides formés par ces métalloïdes. Ces anhydrides existent pour tous les métalloïdes de la famille.

Az^2O^3	Ph^2O^3	As^2O^3	Sb^2O^3	Bi^2O^3
Anhydride azoteux.	Anhydride phosphoreux.	Anhydride arsénieux.	Anhydride antimonieux.	Oxyde de bismuth.
Az^2O^5	Ph^2O^5	As^2O^5	Sb^2O^5	Bi^2O^5
Anhydride azotique.	Anhydride phosphorique.	Anhydride arsénique.	Anhydride antimonique.	Anhydride bismuthique.

A ces anhydrides correspondent plusieurs hydrates dont il a été question dans les paragraphes précédents.

En jetant un coup d'œil sur le tableau ci-joint des hydrates qui correspondent aux anhydrides ayant pour formule générale R^2O^3 et R^2O^5 (R étant l'un quelconque des éléments), il est facile de constater une fois de plus les relations étroites que présentent entre eux les éléments de la troisième famille. Tous les hydrates possibles n'existent pas pour chacun des métalloïdes, mais chaque élément de la famille est représenté par plusieurs d'entre ces hydrates.

L'hydrate bismutheux n'est pas un acide, comme nous l'avons déjà dit (V. § 71, p. 209), mais bien une base. Les acides bismuthiques sont des acides faibles et instables. D'une manière générale, le caractère acide de ces hydrates

Digitized by Google

est de moins en moins prononcé à mesure qu'on s'éloigne des acides formés par le premier des éléments de la famille, l'azote.

ACIDES CORRESPONDANT AUX ANHYDRIDES DE FORMULE GÉNÉRALE R^2O^3.

»	PhO^3H^3 Acide phosphoreux.	AsO^3H^3 Acide arsénieux (arsénites).	»	»
AzO^2H Acide azoteux.	»	»	SbO^2H Hydrate antimonieux.	BiO^2H Hydrate bismutheux.

ACIDES CORRESPONDANT AUX ANHYDRIDES DE FORMULE GÉNÉRALE R^2O^5.

»	PhO^4H^3 Acide phosphorique.	AsO^4H^3 Acide arsénique.	SbO^4H^3 Acide antimonique.	»
»	$Ph^2O^7H^4$ Acide pyro-phosphorique.	$As^2O^7H^4$ Acide pyro-arsénique.	$Sb^2O^7H^4$ Acide pyro-antimonique.	$Bi^2O^7H^4$ Acide pyro-bismuthique.
»	$Ph^2O^6H^2$ Acide biméta-phosphorique.	$As^2O^6H^2$ Acide biméta-arsénique.	$Sb^2O^6H^2$ Acide biméta-antimonique.	$Bi^2O^6H^2$ Acide biméta-bismuthique.
AzO^3H Acide azotique.	PhO^3H Acide mono-méta-phosphorique.	AsO^3H Acide mono-méta-arsénique [1].	»	»

Quant à la constitution de tous ces corps, il en a été question au § 52, p. 169.

---

[1] On sait (V. § 55, p. 175) que les acides correspondant à la formule PhO^3H ont des polymères; qu'on connaît, par exemple, un biméta-antimoniate acide de potassium ayant pour formule : Sb^2O^6HK (V. § 69, p. 204); toutefois, tous ces corps sont encore peu connus.

Digitized by Google

MÉTALLOÏDES DE LA IVe FAMILLE.

§ 74. — BORE.

Isolé par Gay-Lussac et Thénard. — *Poids atomique :* 11. — *Poids moléculaire :* 22 (?).

Le bore se rapproche du silicium par les propriétés de ses composés ; mais il est triatomique, tandis que le carbone et le silicium sont tétratomiques. Ce métalloïde forme donc une famille à lui seul.

L'histoire de ce métalloïde n'offre que peu d'intérêt pour le médecin. Un seul de ses composés, l'acide borique, nous arrêtera.

Cet acide existe dans la nature, et c'est en réduisant son anhydride à l'aide du sodium ou de l'aluminium qu'on est arrivé à isoler le bore.

$$\underbrace{2\,Bo^2O^3}_{\text{Anhydride borique.}} + \underbrace{3\,Na^2}_{\text{Sodium.}} = \underbrace{2\,BoO^3Na^3}_{\text{Borate de sodium.}} + \underbrace{Bo^2}_{\text{Bore.}}$$

Le bore existe à l'état amorphe, sous forme d'une poudre verdâtre, infusible et à l'état cristallin. Les cristaux de bore sont d'une dureté excessive. Ils rayent le corindon et peuvent même rayer le diamant.

§ 75. — Acide borique.

BoO^3H^3.

Découvert en 1702 par Homberg. — *Poids moléculaire :* 62.

a. État naturel ; emploi en médecine. — L'acide borique existe, à l'état de sel de sodium, dans un grand nombre de sources minérales. Il existe à l'état de liberté dans de petits lacs de Toscane (Lagoni), où il est amené par de la vapeur d'eau sortant des crevasses du sol. Il suffit d'évaporer l'eau de ces lacs pour obtenir l'acide borique.

Digitized by Google

Cet acide est inusité aujourd'hui en médecine. Il sert en pharmacie à la préparation de la crème de tartre soluble (V. *Émétique*) et du borax.

b. Préparation. — On prépare l'acide borique en traitant une dissolution concentrée et chaude de borate de sodium cristallisé par de l'acide sulfurique L'acide borique, peu soluble dans l'eau froide, cristallise par le refroidissement.

On peut aussi purifier par cristallisation l'acide borique naturel.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide borique cristallise en paillettes nacrées, blanches, d'une saveur faible. Sa densité est de 1,48.

L'acide borique est peu soluble dans l'eau. Il faut 35 parties d'eau à + 10° pour dissoudre une partie d'acide borique. La solubilité de cet acide est un peu plus grande à chaud.

2° Chimiques. — Lorsqu'on chauffe l'acide borique à 100°, il perd une molécule d'eau et donne naissance à un premier anhydride encore acide ayant pour formule BoO^2H. Au rouge, cet anhydride acide perd encore une molécule en se doublant et forme le dernier anhydride borique Bo^2O^3, d'après la formule :

$$\underbrace{\begin{matrix} BoO^2H \\ BoO^2H \end{matrix}}_{\text{1er Anhydride borique.}} - H^2O = \underbrace{Bo^2O^3}_{\text{2 Anhydride borique.}}$$

La simple inspection des formules Bo^2O^3, BoO^2H et BoO^3H^3 rappelle l'existence de composés analogues parmi les dérivés des métalloïdes de la troisième famille. A l'anhydride Bo^2O^3 correspondent les anhydrides Az^2O^3, Sb^2O^3, etc. A l'acide BoO^2H répondent les acides azoteux AzO^2H et antimonieux SbO^2H. Enfin l'acide phosphoreux PhO^3H^3 a une formule analogue à celle de l'acide borique BoO^3H^3.

L'acide BoO^3H^3 donne naissance à des sels dont la formule générale est $BoO^3M'^3$. Ce sont les *orthoborates*. Les *métaborates* dérivent de l'acide BoO^2H et ont pour formule générale BoO^2M'.

Il existe encore d'autres borates, par exemple le borate de sodium, le plus important de tous. Le borate anhydre a pour formule $Bo^4O^7Na^2$. Il dérive d'un acide polyborique

Digitized by Google

résultant de la condensation de 4 molécules d'acide borique BoO^3H^3 avec élimination de 5 molécules d'eau :

$$4\ BoO^3H^3 - 5\ H^2O = Bo^4O^7H^2.$$

Nous avons déjà cité plusieurs exemples d'éléments polyatomiques pouvant ainsi s'accumuler dans les combinaisons (acide disulfurique, acide pyrophosphorique, etc.).

On ne connaît pas de combinaisons dans lesquelles le bore joue le rôle d'élément pentatomique; c'est en cela que ce métalloïde diffère des métalloïdes de la troisième famille.

d. Caractères. — Lorsqu'on ajoute de l'alcool à de l'acide borique ou à un mélange d'un borate et d'acide sulfurique, cet alcool brûle avec une flamme verte caractéristique.

§ 76. — CARBONE.

Poids atomique : 12. — *Poids moléculaire :* inconnu.

a. État naturel; emploi en médecine et en pharmacie. — Le carbone existe dans la nature. A l'état de pureté, il constitue le diamant et le graphite. L'anthracite, la houille, sont formés par du carbone mélangé de matières étrangères.

On se sert en médecine d'un charbon végétal, dont le mode de préparation est indiqué plus bas, comme désinfectant et antiputride, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, dans le pansement des plaies fétides.

En pharmacie, on se sert du charbon animal (V. plus bas) pour décolorer les solutions médicamenteuses.

b. Préparation. — *Le charbon s'obtient, d'une manière générale, toutes les fois que l'on soumet à la calcination, à l'abri de l'air, des matières carbonées animales ou végétales.*

Le *charbon végétal* destiné à l'usage médical se prépare en chauffant, dans un creuset de terre fermé, des fragments de bois blanc, léger et non résineux. Le bois de peuplier est surtout convenable pour la préparation du charbon médicinal.

Le charbon végétal, bien préparé, mis dans un tube d'essai et chauffé fortement, ne doit dégager aucune trace de matière empyreumatique (Codex). Il doit brûler sans flamme, odeur, ni fumée.

Digitized by Google

c. Propriétés. 1° Physiques. — Le carbone existe sous un grand nombre de variétés. Les propriétés physiques communes à toutes ces variétés sont : l'*infusibilité* aux plus hautes températures et l'*insolubilité dans l'eau.*

Les principales variétés de carbone sont :

1° Le *diamant.* Le diamant est du carbone cristallisé dans le système cubique. Il est, en général, incolore. C'est, avec le bore cristallisé, le corps le plus dur que l'on connaisse. Sa densité est de 3,50. Fortement chauffé, le diamant se transforme en une substance analogue au graphite.

2° Le *graphite.* Cette variété de carbone existe dans la nature. Il cristallise en lames hexagonales noires et brillantes. Il est mou, tache les doigts et le papier. Il sert à faire les crayons. On l'emploie pour différents autres usages industriels.

3° Les *charbons.* Les charbons sont obtenus artificiellement, comme il a été dit, par la calcination des matières carbonées animales ou végétales. Ils renferment presque toujours des impuretés et surtout des sels minéraux. On peut obtenir du carbone pur en calcinant du sucre en vase clos.

a) Le *charbon de bois* s'obtient par la combustion incomplète du bois, ou par sa calcination en vase clos. *Il jouit de la propriété d'absorber les gaz.* On démontre cette propriété en éteignant un charbon incandescent (il est alors débarrassé de gaz) dans du mercure et le faisant passer dans une éprouvette remplie d'ammoniaque, par exemple. En quelques instants, tout le gaz est absorbé et le mercure remplit l'éprouvette. Tous les gaz ne sont pas absorbés également par le charbon ; l'absorption d'un gaz par le charbon est d'autant plus grande que ce gaz est plus soluble dans l'eau.

Ces propriétés du charbon le font employer comme désinfectant, pour la purification d'eaux chargées de gaz infects, etc. Nous avons vu qu'il était également utilisé, à ce titre, en médecine.

Le charbon végétal fixe également dans ses pores des matières colorantes organiques et même des sels minéraux.

b) Mais c'est surtout le *noir animal* qui jouit de cette propriété. Le noir ou charbon animal se prépare en calcinant des os en vases clos. C'est un mélange de charbon, de phosphate et de carbonate de calcium. On se sert fréquemment, dans l'industrie et dans les laboratoires, du noir animal pour décolorer des liqueurs.

On peut facilement débarrasser le noir animal des impu-

Digitized by Google

retés qui le souillent en le lavant avec de l'acide chlorhydrique étendu. On dissout ainsi le phosphate et le carbonate de calcium.

D'après Collas, le *noir animal lavé* à l'acide chlorhydrique a des propriétés décolorantes moindres que le noir animal non lavé. Le pouvoir décolorant du noir animal est aussi plus considérable à chaud qu'à froid.

Il existe encore d'autres charbons tant naturels qu'artificiels. Ce sont : le *noir de fumée,* qu'on obtient en recevant dans de grandes chambres la fumée provenant de substances très-carbonées comme, par exemple, les résines. Le charbon se dépose en poussière très-fine sur les parois. L'*anthracite,* qui constitue des masses noires difficilement combustibles ; la *houille,* qui résulte de la combustion lente de végétaux enfouis sous le sol et dont les usages sont bien connus ; le *coke,* qui provient de la calcination de la houille; le *charbon des cornues à gaz.* Ce charbon se dépose sur les parois des cornues dans lesquelles se prépare le gaz de l'éclairage. Il provient de la décomposition des carbures d'hydrogène sous l'influence de la chaleur. Il est très-dur, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, et est employé dans certaines piles (piles de Bunsen).

2° Chimiques. — Toutes les variétés de carbone jouissent de la propriété commune de brûler lorsqu'on les chauffe en présence de l'oxygène. Les produits de la combustion sont l'anhydride carbonique ou l'oxyde de carbone, suivant que l'oxygène ou le carbone sont en excès.

Chauffé avec du soufre, le carbone se combine à cet élément et donne naissance à du sulfure de carbone.

En présence d'un alcali, le carbone fixe l'azote et donne naissance à un cyanure. (V. *Cyanogène.*)

Le carbone s'unit aussi directement à l'hydrogène sous l'influence de l'étincelle électrique. (V. *Acétylène.*)

Enfin, un grand nombre de composés oxygénés sont réduits par le carbone. Ce métalloïde s'empare de l'oxygène pour donner de l'anhydride carbonique ou de l'oxyde de carbone, et l'élément qui se trouvait combiné à l'oxygène est mis en liberté. L'oxyde de fer, les oxydes de bismuth et d'antimoine, etc., sont ainsi réduits par le charbon. L'eau elle-même est décomposée lorsqu'on dirige sa vapeur sur du charbon chauffé au rouge. L'hydrogène est mis en liberté (V. § 24, p. 94), et il se forme de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique.

Digitized by Google

§ 77. — COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Les carbures d'hydrogène constituent une classe de corps très-importante. Ils sont très-nombreux et leur histoire appartient à l'étude de la chimie organique. (V. *Chimie organique.*)

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 78. — Oxyde de carbone.

CO.

Poids moléculaire : 28.

a. Modes de production. — L'oxyde de carbone s'obtient dans un grand nombre de circonstances. Il se produit :

1° *Dans la combustion du carbone en excès dans l'oxygène.*

$$\underbrace{2\,C}_{\text{Carbone.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

2° *Dans la décomposition de l'anhydride carbonique par le carbone ou le fer chauffés au rouge.*

$$\underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{C}_{\text{Carbone.}} = \underbrace{2\,CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

3° *Dans la réduction par le charbon de certains corps oxygénés difficilement réductibles.* Ex. :

$$\underbrace{ZnO}_{\text{Oxyde de zinc.}} + \underbrace{C}_{\text{Carbone.}} = \underbrace{Zn}_{\text{Zinc.}} + \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

4° *Enfin, plusieurs acides organiques donnent de l'oxyde de carbone lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique.* L'acide sulfurique décompose l'acide organique en déterminant la

Digitized by Google

formation d'eau aux dépens de l'hydrogène et de l'oxygène contenus dans la molécule de l'acide. Les acides formique, oxalique, tartrique, citrique donnent ainsi de l'oxyde de carbone lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique concentré et qu'on chauffe le mélange. Ex. :

$$\underbrace{CHO,OH}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{(SO^4H^2 + H^2O)}_{\text{Acide sulfurique hydraté.}} + \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} CO,OH \\ | \\ CO,OH \end{matrix}}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{(SO^4H^2 + H^2O)}_{\text{Acide sulfurique hydraté.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

b. Préparation. — *On prépare l'oxyde de carbone en chauffant l'acide oxalique avec de l'acide sulfurique.* On retient l'anhydride carbonique qui prend naissance en même temps, en faisant passer le mélange des gaz dans un flacon laveur renfermant une dissolution de potasse qui fixe l'anhydride carbonique.

On obtient aussi, facilement, de l'oxyde de carbone en chauffant du ferrocyanure de potassium avec de l'acide sulfurique renfermant très-peu d'eau. (V. *Ac. cyanhydrique.*)

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'oxyde de carbone est un gaz incolore, inodore, insipide. Il est insoluble dans l'eau et permanent. Sa densité est de 0,96.

2° Chimiques. — L'oxyde de carbone brûle à l'air avec une flamme bleue. Le produit de la combustion est de l'anhydride carbonique.

$$2\,CO + O^2 = 2\,CO^2.$$

L'oxyde de carbone est assez avide d'oxygène pour enlever ce métalloïde à certains oxydes facilement réductibles ; l'oxyde de cuivre, par exemple, est réduit par l'oxyde de carbone. Ce fait permet de doser l'oxyde de carbone qui peut exister dans l'air atmosphérique. Pour cela, on fait passer l'air, préalablement débarrassé d'anhydride carbonique, dans un tube rempli d'oxyde de cuivre et porté au rouge. L'oxyde de carbone passe à l'état d'anhydride carbonique qu'on retient dans un tube à boules de Liebig. L'augmen-

Digitized by Google

tation de poids du tube de Liebig, pesé avant et après l'opération, indique la quantité d'anhydride carbonique formée.

Le carbone étant un élément tétratomique et l'oxygène un élément diatomique, le groupement $(C^{iv}O'')''$ doit être diatomique. Sous l'influence des rayons solaires, l'oxyde de carbone fixe, en effet, deux atomes de chlore et donne naissance à de l'*oxychlorure de carbone* ou chlorure de carbonyle.

$$CO + Cl^2 = COCl^2.$$

Le chlorure de carbonyle se décompose, au contact de l'eau, en anhydride carbonique et en acide chlorhydrique. (V. § 51, p. 167.)

$$COCl^2 + H^2O = 2\,HCl + CO^2.$$

L'acide carbonique qui devrait se former dans cette réaction n'existe pas à l'état de liberté et se décompose immédiatement en anhydride carbonique et en eau, quand on cherche à l'isoler.

Enfin, l'oxyde de carbone s'unit à la potasse pour donner du formiate de potassium. (V. *Acides organiques.*)

d. Caractères — L'oxyde de carbone se reconnaît aux caractères suivants :

1° *Il brûle à l'air avec une flamme bleue en donnant de l'anhydride carbonique ;*

2° *Il est absorbé par une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux.* Il se forme, dans ce cas, un composé ayant pour formule : $4\,Cu^2Cl^2$, $3\,CO$, $7\,H^2O$.

e. Toxicologie. 1° Action sur l'économie. — L'inspiration d'un air renfermant de l'oxyde de carbone cause rapidement la mort. Il suffit d'un centième de ce gaz dans l'air pour tuer un oiseau. C'est à l'oxyde de carbone qu'il faut attribuer les effets toxiques des atmosphères rendues asphyxiantes par la combustion du charbon.

Ce gaz est en effet fixé par le sang, et la puissance d'absorption du sang est la même pour l'oxyde de carbone et pour l'oxygène. L'absorption de l'oxyde de carbone par le sang est, de même que celle de l'oxygène, presque complétement indépendante de la pression. L'oxyde de carbone est donc lui aussi fixé chimiquement. Si l'on fait passer dans du sang oxygéné un courant d'oxyde de carbone, l'oxygène est déplacé par ce gaz, et le volume d'oxygène ainsi déplacé

Digitized by Google

est égal au volume d'oxyde de carbone fixé par le sang. Ces faits rendent facilement compte du danger qu'il y a à inspirer de l'oxyde de carbone. L'hémoglobine du globule sanguin forme, en effet, avec l'oxyde de carbone une combinaison analogue à celles qu'elle forme avec l'oxygène et avec le bioxyde d'azote. Mais l'*hémoglobine oxycarbonée* est plus stable que l'oxyhémoglobine. Un courant d'oxygène qu'on fait passer à travers du sang chargé d'oxyde de carbone, ne détermine pas le départ de ce gaz. Toutefois l'hémoglobine bioxyazotée est la plus stable des trois combinaisons, et le bioxyde d'azote déplace l'oxyde de carbone fixé par le sang, en se substituant à lui [1]. Le sang chargé d'oxyde de carbone est d'un rouge vif; cette couleur ne change pas sous l'influence de l'anhydride carbonique.

2° Élimination. — Lorsque les doses d'oxyde de carbone inspirées ne sont point toxiques, l'oxyde de carbone tend toutefois à s'éliminer. De l'hémoglobine oxycarbonée exposée à l'air perd lentement son oxyde de carbone et de l'oxygène se substitue à ce gaz. L'azote, l'hydrogène, l'anhydride carbonique déplacent à la longue, *in vitro*, de petites quantités d'oxyde de carbone du sang. Gréhant a montré que l'oxyde de carbone inspiré était, en partie, éliminé par les poumons En même temps, la quantité d'anhydride carbonique augmente dans l'air expiré. Enfin, la quantité d'urée diminue dans les urines, tandis que l'acide urique y augmente.

3° Traitement. — De tout ce qui précède, il est facile de conclure qu'il n'y a pas de substance qui puisse arrêter la marche de l'intoxication par l'oxyde de carbone. Le traitement à faire suivre au malade ne saurait consister qu'en inspirations d'air pur ou d'air mélangé à de l'oxygène.

4° Recherche. — On peut reconnaître que du sang est chargé d'oxyde de carbone aux caractères suivants :

Le sang est d'un rouge vif et la coloration ne disparaît pas lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride carbonique à travers ce sang.

Lorsqu'on ajoute au sang chargé d'oxyde de carbone une solution de potasse ou de soude, il reste rouge, tandis que du sang ordinaire devient brun noirâtre lorsqu'on le traite de la même manière.

---

[1] L'oxyhémoglobine, l'hémoglobine bioxyazotée et l'hémoglobine oxycarbonée sont isomorphes.

Digitized by Google

Enfin les solutions étendues d'hémoglobine oxycarbonée donnent un spectre dans lequel existent deux bandes d'absorption tout à fait analogues aux bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine. (V. ce mot.) Mais sous l'influence des agents de réduction, du sulfure ammonique par exemple, les bandes d'absorption ne disparaissent pas, même au bout de plusieurs jours, si le sang est chargé d'oxyde de carbone; tandis que, sous la même influence, le sang oxygéné, au bout de quelques minutes déjà, ne présente plus qu'une bande d'absorption intermédiaire aux deux bandes primitives.

§ 79. — Anhydride carbonique.

CO^2.

Découvert par Paracelse et Black. — *Poids moléculaire : 44.*

a. État naturel; emploi en médecine et en pharmacie. — L'anhydride carbonique est très-répandu dans la nature. L'air atmosphérique renferme toujours de petites quantités d'anhydride carbonique. Les eaux potables en contiennent toutes en dissolution; un grand nombre d'eaux minérales sont même assez riches en anhydride carbonique pour mousser à l'air. Ce gaz existe également dans l'économie. Les gaz provenant de l'expiration sont relativement très-riches en anhydride carbonique. Les gaz contenus dans le tube digestif renferment aussi l'anhydride carbonique au nombre de leurs éléments. Enfin le sang et un grand nombre de liquides de l'économie (lait, urine) tiennent de l'anhydride carbonique en dissolution.

L'anhydride carbonique est employé en médecine. Il s'administre en solution et à l'état gazeux. On le prescrit sous forme de boisson (eaux de Seltz, de Condillac, de Saint-Galmier) pour stimuler l'appétit et la digestion gastrique. A l'état gazeux, on s'en sert comme anesthésique, comme antiputride et comme excitant local dans les affections chirurgicales. La respiration dans des atmosphères relativement riches en anhydride carbonique est prescrite pour diminuer l'action de l'oxygène sur les poumons dans certaines formes de la phthisie pulmonaire.

b. Modes de production. — L'anhydride carbonique se produit dans un grand nombre de circonstances.

Digitized by Google

1° *La combustion du charbon, en présence d'oxygène en excès, donne naissance à de l'anhydride carbonique :*

$$C + O^2 = CO^2.$$

L'oxyde de carbone donne également, en brûlant, de l'anhydride carbonique.

2° *Ce gaz est un des produits des combustions lentes qui s'effectuent, sous l'influence de l'oxygène, aux dépens des matières organiques,* tant dans l'économie animale et végétale

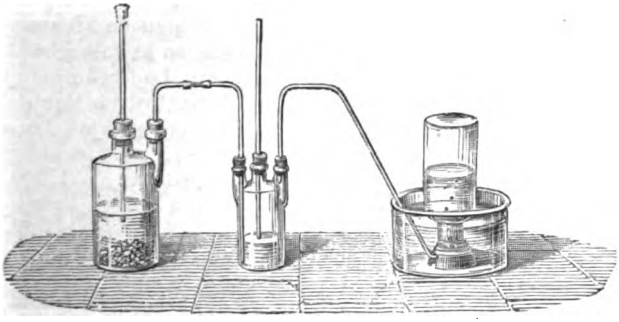


Fig. 26. — **Préparation de l'anhydride carbonique.**

qu'en dehors de l'organisme. La respiration des animaux et des végétaux, la fermentation alcoolique et d'autres fermentations, la putréfaction, etc., produisent de grandes quantités d'anhydride carbonique.

3° *On obtient encore de l'anhydride carbonique par la calcination des carbonates métalliques.* Les carbonates alcalins font exception.

4° *Enfin, il se dégage de l'anhydride carbonique lorsqu'on traite les carbonates par les acides.*

c. Préparation. — *On prépare l'anhydride carbonique en décomposant le marbre blanc* (*carbonate de calcium*) *par de l'acide chlorhydrique :*

$$CO^3Ca + 2\,HCl = H^2O + CaCl^2 + CO^2.$$

L'acide chlorhydrique est, en général, préférable à l'acide sulfurique qui donne, en agissant sur le carbonate de cal-

Digitized by Google

cium, du sulfate de calcium peu soluble qui se dépose sur les fragments de marbre et les soustrait au contact de l'acide. On lave le gaz pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique qu'il entraîne mécaniquement, et on le recueille sur la cuve à eau. (V. *fig.* 26.)

d. Propriétés. 1° Physiques. — L'anhydride carbonique est un gaz incolore, inodore, d'une saveur légèrement acide. Il est légèrement soluble dans l'eau qui, à la température ordinaire et à la pression de 760 millimètres, en dissout environ son volume, et cette quantité croît proportionnellement à la pression. L'eau de Seltz artificielle est une dissolution d'anhydride carbonique dans l'eau, sous une forte pression. Ce gaz est liquéfiable à la pression de 36 atmosphères. L'anhydride carbonique liquide, en se volatilisant, absorbe une grande quantité de chaleur. Le froid produit est suffisant pour solidifier une partie de l'anhydride liquide. L'anhydride carbonique solide se présente sous forme d'une masse blanche et semblable à de la neige. L'anhydride carbonique gazeux est très-lourd. Sa densité est de 1,524. Aussi ce gaz, lorsqu'il se produit dans un lieu où l'atmosphère n'est pas agitée, s'accumule-t-il dans les parties inférieures. On observe ce phénomène curieux dans la grotte du Chien, près de Naples. Un homme peut y entrer sans être incommodé, tandis qu'un chien y est rapidement asphyxié. La densité élevée de l'anhydride carbonique permet également de transvaser ce gaz à la manière des liquides.

2° Chimiques. — L'anhydride carbonique ne forme pas d'acide par fixation des éléments de l'eau. Toutefois, la solution aqueuse d'anhydride carbonique rougit le papier de tournesol. On connaît les sels correspondant à l'acide carbonique hypothétique CO^3H^2. Les uns ont pour formule générale CO^3HM', ce sont les carbonates acides; les autres, carbonates neutres, ont pour formule générale $CO^3M'^2$.

L'anhydride carbonique se combine aux bases. Il se forme un carbonate métallique et de l'eau prend naissance :

$$\underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{2KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{CO^3K^2}_{\text{Carbonate de potassium.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Ce gaz n'est pas combustible et n'entretient pas la combustion.

Digitized by Google

Un certain nombre de corps lui enlèvent partie ou totalité de son oxygène, sous l'influence de la chaleur.

$$1^\circ\ \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{C}_{\text{Carbone.}} = \underbrace{2CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

$$2^\circ\ \underbrace{3CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{2K^2}_{\text{Potassium.}} = \underbrace{2CO^3K^2}_{\text{Carbonate de potassium.}} + \underbrace{C}_{\text{Carbone.}}$$

e. Caractères. — L'anhydride carbonique se reconnaît aux caractères suivants :

1° *Il éteint les corps en combustion.*

2° *Il trouble l'eau de chaux, est absorbé par la potasse, mais ne l'est pas par le borax.* (V. § 32, p. 122.)

Le trouble produit dans l'eau de chaux est dû à la formation de carbonate de calcium insoluble. Le carbonate de calcium en suspension dans beaucoup d'eau est redissous par un excès d'anhydride carbonique. (V. § 80, p. 229.)

f. Physiologie. 1° Origine. — Nous avons déjà vu (§ 23, p. 85) qu'il se passait, dans l'intimité des tissus, des phénomènes de combustion ; que l'oxygène y disparaissait, en même temps que se formaient des produits d'oxydation. L'un des termes les plus importants de ces produits d'oxydation est précisément l'anhydride carbonique.

Quel est l'endroit précis où l'anhydride carbonique prend naissance dans l'organisme ? Lavoisier qui, le premier, reconnut que la respiration n'était autre chose qu'un phénomène de combustion lente, croyait à tort que cette combustion s'effectuait dans le poumon. Aujourd'hui, tous les physiologistes sont d'accord pour placer dans toutes les parties de l'organisme, le siége des phénomènes de combustion qui ont lieu dans l'économie. Mais ils ont discuté longuement la question de savoir si les combinaisons qui ont lieu dans les différents organes, se faisaient dans le tissu même ou dans le sang qui circule dans les capillaires de l'organe. On peut, en effet, concevoir que les matières destinées à être brûlées passent des organes dans les vaisseaux capillaires pour y subir la combustion, ou bien que l'oxygène sort des capillaires par endosmose et pénètre dans l'intimité des tissus de l'organe, en même temps que l'anhydride carbonique formé passe de l'organe dans les capillaires. De nombreux arguments, qu'il serait trop long de citer, ont

Digitized by Google

été donnés par les partisans de l'une ou de l'autre des deux théories. Il est probable que les combustions s'effectuent et dans le sang et dans l'intimité des tissus. Dans les asphyxies le sang renferme, en effet, des substances réductrices qui ont passé des organes dans les capillaires et qui n'y ont pas été brûlées; ce qui tend à démontrer que ce passage dans le sang, des matériaux destinés à la combustion, existe, et que, par conséquent, ces matériaux sont oxydés dans le sang. D'autre part, l'expérience de Schützenberger citée précédemment (V. § 23, p. 85) semble ne laisser aucun doute sur la réalité du passage de l'oxygène à travers les membranes poreuses; cette expérience n'exclut pas, ce qui probablement est la vérité, les combustions simultanées, dans la masse même du sang, de substances riches en éléments combustibles, qui n'ont pas été brûlées dans l'intimité des tissus et qui ont passé dans le sang.

2° ÉTAT. — Rechercher à quel état se trouve l'anhydride carbonique dans l'économie, c'est rechercher à quel état ce corps existe dans le sang. Il est évident, en effet, que dans les poumons et dans les gaz intestinaux, l'anhydride carbonique existe à l'état gazeux. On ne possède pas encore de travaux suffisants pour qu'il soit possible de dire à quel état l'anhydride carbonique se trouve dans les liquides de l'organisme autres que le sang. Malgré les nombreuses expériences faites pour savoir à quel état l'anhydride carbonique se trouve dans le sang, on ne saurait encore répondre d'une manière précise à cette question. L'anhydride carbonique semble exister sous trois états différents dans le sang : 1° une partie semble en simple dissolution dans le plasma sanguin. Elle correspond sensiblement à la quantité de ce gaz que dissoudrait un égal volume d'eau à la température du sang. 2° Une autre partie est faiblement combinée au carbonate et au phosphate de sodium du plasma sanguin. Fernet a même établi la loi suivante : « Une molécule de phosphate de sodium *ordinaire* (PhO^4HNa^2) absorbe à l'état de combinaison deux molécules d'anhydride carbonique, c'est-à-dire la même quantité que deux molécules de carbonate de sodium. » Cette loi n'est vraie que pour des dissolutions de phosphate de sodium assez étendues. L'anhydride carbonique ainsi chimiquement fixé dans le plasma sanguin, se dégage toutefois facilement, surtout en présence des globules sanguins. 3° Enfin, l'anhydride carbonique se fixe aussi sur le globule sanguin et en est chassé par l'oxygène.

Digitized by Google

3° Élimination. — La cause du dégagement d'anhydride carbonique qui a lieu à la surface pulmonaire est également obscure. Les échanges gazeux ne se font pas, en effet, entre les gaz de l'atmosphère et ceux du sang, mais bien entre ces derniers et ceux des vésicules pulmonaires, qui sont relativement très-riches en anhydride carbonique. D'après tout ce qui précède, on voit que l'oxygène, en pénétrant par diffusion dans le sang et en se fixant sur le globule sanguin, tend à déplacer l'anhydride carbonique, tant des globules que du plasma ; la tension de ce gaz augmente alors dans le sang, elle triple ou quadruple (Holmgren), et l'on conçoit dès lors que l'anhydride carbonique s'exhale de la surface pulmonaire.

Les analyses suivantes montrent combien est grande la différence entre les quantités d'anhydride carbonique contenues dans l'air inspiré et dans les produits de l'expiration. Dans ces derniers, la quantité d'anhydride carbonique est au moins 100 fois plus grande que dans l'air atmosphérique.

	AIR atmosphérique.	GAZ de l'expiration.
	—	—
Oxygène	20,81	16,033
Azote.	79,15	79,557
Anhydride carbonique.	0,04	4,380

Dans l'espace de 24 heures un homme adulte de moyenne taille élimine par les poumons environ 1 kilogr. d'anhydride carbonique. Toutefois de petites quantités de ce gaz sont éliminées par la peau et par l'intestin. Nous avons aussi déjà vu qu'il existait de l'anhydride carbonique parmi les gaz qu'on peut extraire de l'urine.

Enfin l'anhydride carbonique paraît, dans certaines circonstances, pouvoir être réduit, en petite quantité, dans l'économie et se transformer en acide oxalique. (V. *A. oxalique.*)

g. Action sur l'économie. — L'anhydride carbonique est irrespirable et détermine rapidement la mort par asphyxie. Nous avons vu (V. § 9, p. 33) que l'hydrogène, qui lui aussi est irrespirable, pouvait entrer dans la composition d'atmosphères artificielles d'oxygène et d'hydrogène, renfermant autant d'oxygène que l'air que nous respirons, sans altérer en rien la respiration des animaux qu'on faisait vivre dans de pareilles atmosphères. Ainsi, il suffit de 21

Digitized by Google

p. 100 d'oxygène mélangé à 79 p. 100 d'hydrogène pour que la vie des animaux soit possible. Il n'en est plus de même de l'anhydride carbonique. Claude Bernard a démontré que les animaux meurent dans des atmosphères plus riches en oxygène que l'air ordinaire, mais renfermant 13 p. 100 d'anhydride carbonique. Les animaux ne meurent donc pas par privation d'oxygène, mais par suite de l'accumulation de l'anhydride carbonique dans le sang. Ce gaz ne peut, en effet, être éliminé par la surface pulmonaire dans un milieu trop riche en anhydride carbonique.

§ 80. — Carbonates.

a. Procédés de préparation. — 1° *On prépare les carbonates de sodium et de potassium en décomposant, sous l'influence de la chaleur, les sulfates de ces métaux par un mélange de charbon et de carbonate de calcium.*

La théorie de cette opération est la suivante : Le charbon transforme le sulfate métallique en sulfure. (V. § 30, p. 116.)

$$\underbrace{SO^4Na^2}_{\text{Sulfate de sodium.}} + \underbrace{2C}_{\text{Charbon.}} = \underbrace{Na^2S}_{\text{Sulfure de sodium.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}}$$

D'autre part, le carbonate de calcium est décomposé, par l'action de la chaleur, en oxyde de calcium et en anhydride carbonique. Dès lors l'oxyde de calcium et le sulfure alcalin produits réagissent l'un sur l'autre. Il se fait une double décomposition par suite de laquelle se forment du sulfure de calcium et de l'oxyde de sodium ou de potassium; celui-ci s'empare de l'anhydride carbonique, d'où résulte la formation de carbonates de sodium ou de potassium. Quant au sulfure de calcium, il forme avec l'excès de chaux vive un oxysulfure de calcium insoluble. En reprenant par l'eau, on dissout le carbonate alcalin ; le charbon, l'oxysulfure de calcium, le carbonate de calcium, restent à l'état insoluble. On fait cristalliser le carbonate alcalin, qu'on débarrasse ainsi des impuretés solubles dans l'eau.

2° *Les carbonates alcalino-terreux et ceux des métaux proprement dits s'obtiennent en précipitant, par du carbonate de sodium, une dissolution d'un sel soluble de ces métaux.*

3° *Le carbonate d'ammonium s'obtient, par double décom-*

Digitized by Google

position, en chauffant un mélange de chlorure ammonique et de carbonate de calcium (*craie*). Le carbonate ammonique volatil se forme et se rend dans les parties froides de l'appareil.

4° *On obtient les carbonates acides, nommés aussi bicarbonates, en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans la dissolution, sur les cristaux humides d'un carbonate neutre ou encore dans de l'eau tenant en suspension le carbonate neutre, si ce carbonate est insoluble.*

b. Propriétés. 1° Physiques. — *Les carbonates neutres sont tous insolubles dans l'eau, à l'exception des carbonates alcalins.* Les carbonates acides n'existent qu'en solution, à l'exception des carbonates acides de sodium et de potassium. Ceux-ci sont moins solubles que les carbonates neutres correspondants.

2° Chimiques. — Les solutions des carbonates alcalins bleuissent le papier de tournesol ; les carbonates acides de sodium et de potassium eux-mêmes font virer au bleu le papier de tournesol, mais moins énergiquement que les carbonates neutres (1).

Certains carbonates neutres, tels que le carbonate de calcium par exemple, se dissolvent dans de l'eau chargée d'anhydride carbonique. Pour la plupart des chimistes, il y a dans ce cas formation de carbonate acide de calcium soluble.

Pour Bineau, ce n'est là qu'un phénomène de simple dissolution. L'anhydride carbonique est pourtant retenu beaucoup plus fortement en présence du carbonate de calcium que lorsqu'il est en simple dissolution dans l'eau. Lorsqu'on fait bouillir ou qu'on abandonne à l'air une dissolution de carbonate de calcium dans de l'eau chargée d'anhydride carbonique, ce gaz se dégage et du carbonate neutre se précipite.

Les dissolutions des carbonates alcalins précipitent la plupart des solutions métalliques ; mais le précipité n'est pas toujours un carbonate.

Dans un grand nombre de cas, le précipité est un oxyde ou un oxyde mélangé de carbonate. Il se dégage alors de l'anhydride carbonique.

---

(1) Par l'expression carbonate acide on n'indique pas que la réaction du sel est acide ; mais seulement, comme il a été dit souvent, que dans ce sel il existe encore un hydrogène remplaçable par un métal.

Digitized by Google

Sous l'influence de la chaleur, les carbonates sont décomposés. Il se dégage de l'anhydride carbonique et il reste un résidu d'oxyde ou de métal, si l'oxyde est décomposable par la chaleur. Les carbonates alcalins font exception.

c. Caractères. — 1° *Les carbonates, traités par l'acide sulfurique ou par tout autre acide, donnent lieu à un dégagement d'anhydride carbonique facile à reconnaître.*

2° *Les carbonates solubles précipitent en blanc les sels de baryum. Le précipité est soluble avec effervescence dans les acides.*

3° *On distingue les carbonates neutres solubles des carbonates acides en ce que les premiers précipitent la solution de sulfate de magnésium, ce que ne font pas les seconds.*

d. Dosage. — Il est souvent très-important de pouvoir doser la quantité d'anhydride carbonique en combinaison avec les bases. On y arrive facilement à l'aide d'appareils

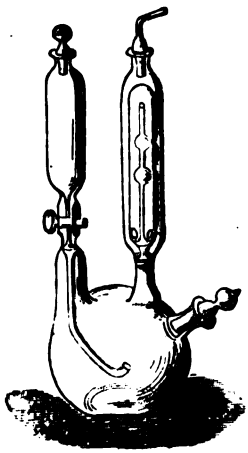


Fig. 27. — Appareil pour le dosage de l'anhydride carbonique.

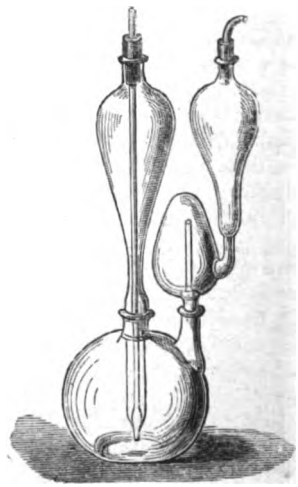


Fig. 28. — Appareil pour le dosage de l'anhydride carbonique.

dans lesquels on introduit un poids donné des carbonates et une certaine quantité d'acide sulfurique. Ces appareils sont disposés de façon à ce que l'acide n'entre en contact avec le carbonate, qu'à la volonté de l'opérateur. On peut

Digitized by Google

donc peser l'appareil chargé, laisser ensuite agir l'acide sur le carbonate. Il se dégage de l'anhydride carbonique, et une nouvelle pesée, à la fin de l'opération, indique la quantité d'anhydride carbonique qui s'est dégagée. L'anhydride carbonique ne peut sortir de l'appareil qu'après avoir traversé l'acide sulfurique ou après avoir passé dans un petit tube renfermant du chlorure de calcium où il se dessèche. On n'a pas à craindre dès lors la perte de poids qui pourrait résulter de l'entraînement d'un peu d'eau par le dégagement d'anhydride carbonique. Enfin on a soin, à la fin de l'opération et avant de faire la pesée, de balayer l'anhydride carbonique qui remplit l'appareil en y aspirant de l'air desséché. Les figures 27, 28 et 29 rendent compte des différentes dispositions que l'on peut adopter pour la construction de ces appareils.

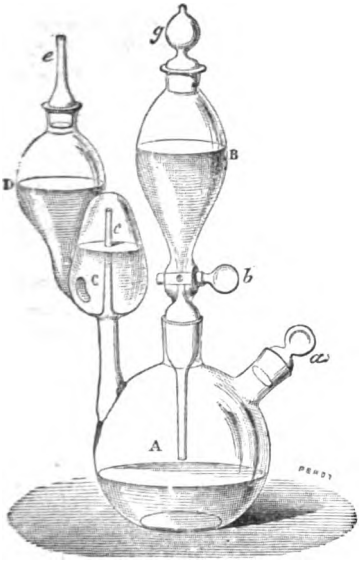


Fig. 29. — Appareil pour le dosage de l'anhydride carbonique (1).

L'écoulement de l'acide sulfurique s'obtient, dans l'appareil représenté par la figure 28, en soulevant légèrement le tube de verre qui traverse la boule contenant l'acide sulfurique et ferme l'ouverture inférieure du cylindre de verre qui fait suite à cette boule. Cet appareil est moins commode que les deux autres.

---

(1) *g*, bouchon de verre rodé à l'émeri; B acide sulfurique; *b*, robinet permettant de laisser tomber l'acide sulfurique sur le carbonate; A, carbonate sur lequel on agit; *a*, ouverture ménagée pour l'introduction du carbonate et pour le lavage de l'appareil; *c*, tube par lequel se dégage l'anhydride carbonique; C, ouverture par laquelle est forcé de passer l'anhydride carbonique après avoir refoulé dans la boule D l'acide sulfurique qui remplit la première boule.

Digitized by Google

COMBINAISON DU CARBONE AVEC LE SOUFRE.

§ 81. — Sulfure de carbone.

CS^2.

Poids moléculaire : 76.

Le sulfure de carbone (CS^2) est analogue à l'anhydride carbonique (CO^2), par sa constitution. On l'obtient en faisant passer des vapeurs de soufre sur du charbon chauffé au rouge.

Il constitue un liquide neutre, très-mobile, fortement réfringent. Il bout à 46° et produit un grand froid en se volatilisant. C'est un dissolvant dont nous avons souvent parlé. Il dissout l'iode, le soufre, le phosphore, etc.

C'est une substance combustible qui s'enflamme avec une grande facilité ; les produits de sa combustion sont de l'anhydride carbonique et de l'anhydride sulfureux :

$$CS^2 + 3O^2 = 2SO^2 + CO^2.$$

Le sulfure de carbone donne, en se combinant aux sulfures alcalins, des sulfocarbonates (CS^2M^2), de même que l'anhydride carbonique, en agissant sur les oxydes, donne des carbonates (CO^2M^2).

Le sulfure de carbone est employé dans l'industrie. Ses vapeurs sont nuisibles aux ouvriers qui les respirent ; elles occasionnent des maux de tête, des accidents nerveux et une faiblesse générale des forces musculaires.

§ 82. — SILICIUM.

Découvert par Berzélius. — *Poids atomique :* 28.

Le *silicium* présente de grandes analogies avec le carbone. A l'état de combinaison avec l'oxygène, il est très-répandu dans la nature ; mais le métalloïde lui-même ne nous arrêtera pas.

De même que le carbone, le silicium existe à l'état amor-

Digitized by Google

phe, à l'état cristallisé et à l'état graphitoïde. Ces diverses modifications allotropiques du silicium ont été obtenues et étudiées par H. Sainte-Claire-Deville.

Les combinaisons que le silicium et le carbone forment avec les différents éléments, montrent les relations étroites qui existent entre ces deux métalloïdes tétratomiques. On trouvera dans le tableau ci-dessous les formules de quelques-unes de ces combinaisons.

COMBINAISONS DU CARBONE ET DU SILICIUM

	CARBONE.	SILICIUM.
avec l'hydrogène.	CH^4 Protocarbure d'hydrogène.	SiH^4 Hydrogène silicié.
avec le chlore . . .	CCl^4 Chlorure de carbone.	$SiCl^4$ Chlorure de silicium.
	C^2Cl^6 Hexachlorure de carbone.	Si^2Cl^6 Hexachlorure de silicium.
avec l'oxygène. . .	CO^2 Anhydride carbonique.	SiO^2 Anhydride silicique.
avec le soufre . . .	CS^2 Sulfure de carbone.	SiS^2 Sulfure de silicium, etc.

Des différentes combinaisons que le silicium est susceptible de former, l'anhydride silicique et les silicates présentent seuls un certain intérêt pour le médecin.

§ 83. — Anhydride silicique.

SiO^2.

Synonymie : Silice. — *Poids moléculaire :* 60.

a. État naturel. — La silice est une des matières les plus abondamment répandues dans la nature. A l'état de liberté, elle constitue le quartz transparent ou cristal de

Digitized by Google

roche, les agates, la pierre à fusil, etc. Combinée aux métaux, la silice forme des sels dont quelques-uns sont très-abondants dans la nature. Tels sont les silicates d'aluminium ou argiles, et un grand nombre de silicates doubles.

On trouve des traces de silice dans les cendres du sang, de la bile, de l'urine, de l'œuf. La silice est surtout abondante dans les cendres des cheveux, des plumes, des excréments. Il faut remarquer que, dans le dernier cas, la silice trouvée peut provenir, en partie du moins, de sable siliceux avalé avec les aliments.

b. Préparation. — On obtient de la silice pure et amorphe en traitant par l'acide chlorhydrique une dissolution de silicate de sodium ou de potassium. De la silice insoluble se précipite, sous forme d'une masse gélatineuse, qu'on chauffe à 100°. On obtient alors de la silice anhydre qu'on lave et qu'on dessèche.

c. Propriétés. — L'anhydride silicique ainsi préparé est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, infusible au feu de forge. Toutes les variétés de cristal de roche sont inattaquables par les acides autres que l'acide fluorhydrique. Le charbon ne réduit pas l'anhydride silicique. Au rouge, l'anhydride silicique se combine aux alcalis et donne naissance à des *silicates*.

A cet anhydride correspondent de nombreux acides. Le silicium étant tétratomique, l'hydrate ou acide silicique normal a pour formule $Si\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, en formule brute SiO^4H^4. Ce premier hydrate peut perdre de l'eau et donner un nouvel hydrate $SiO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, en formule brute SiO^3H^2. Cet hydrate correspond à l'acide carbonique hypothétique CO^3H^2. Les silicates qui dérivent de l'acide silicique SiO^3H^2 sont les analogues des carbonates. Le précipité gélatineux qu'on obtient en décomposant le silicate de potassium par l'acide chlorhydrique constitue probablement l'un de ces hydrates. Enfin, l'acide silicique donne, comme tous les acides polyatomiques, des acides condensés résultant de l'union de deux, trois, quatre, etc., molécules d'acide silicique, avec perte de une, deux, trois molécules d'eau. Ces acides polysiliciques peuvent eux-mêmes perdre de l'eau et donner de nouveaux anhydrides acides. On connaît beaucoup de silicates qui correspondent à de tels acides.

L'acide fluorhydrique ou, ce qui revient au même, un

Digitized by Google

mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique (V. § 21, p. 73) attaque l'anhydride silicique et le transforme en fluorure de silicium :

$$\underbrace{SiO^2}_{\text{Anhydride silicique.}} + \underbrace{4\,HFl}_{\text{Acide fluorhydrique.}} = \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{SiFl^4}_{\text{Fluorure de silicium.}}$$

Le fluorure de silicium est un gaz qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. L'eau décompose ce corps en anhydride silicique et en acide fluorhydrique qui, se combinant à du fluorure de silicium non décomposé, forme une combinaison qui a pour formule : $SiFl^4, 2\,HFl$, à laquelle on a donné le nom d'*acide hydrofluosilicique :*

$$\underbrace{3\,SiFl^4}_{\text{Fluorure de silicium.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{SiO^2}_{\text{Anhydride silicique.}} + \underbrace{2\,(SiFl^4, 2\,HFl)}_{\text{Acide hydrofluosilicique.}}$$

L'acide hydrofluosilicique est employé comme réactif. Il donne en effet avec les sels de potassium (V. § 94, p. 253) un précipité blanc gélatineux d'hydrofluosilicate de potassium. Les hydrofluosilicates ont pour formule générale : $SiFl^6M'^2$.

Pour préparer l'acide hydrofluosilicique, on chauffe dans un ballon un mélange de silice, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique. Le fluorure de silicium qui se forme dans ces conditions, traverse un tube de dégagement qui plonge dans du mercure contenu dans une éprouvette et au-dessus duquel se trouve une couche d'eau. Le fluorure de silicium ne rencontre l'eau qu'après avoir traversé le mercure, et se décompose comme il a été dit plus haut. Grâce à cet artifice, le tube de dégagement ne peut être obstrué par la silice qui prend naissance par suite de la décomposition qu'éprouve le fluorure de silicium au contact de l'eau. Lorsque l'opération est terminée, on jette sur un linge la gelée de silice et l'on exprime Le liquide qui passe est une solution d'acide hydrofluosilicique.

§ 84. — Silicates.

Le silicate de potassium est le seul silicate employé en médecine. On le substitue au plâtre et à la dextrine pour

Digitized by Google

la préparation des appareils inamovibles. Des bandes de toile imprégnées de silicate de potassium durcissent en effet en quelques heures.

On prépare les silicates alcalins en fondant au rouge du sable avec du carbonate de potassium ou du carbonate de sodium. On coule la masse et on la dissout dans l'eau. On appelait autrefois *liqueur des cailloux* la dissolution de silicate de potassium ainsi obtenue.

Les silicates sont tous insolubles, à l'exception des silicates alcalins. Ceux-ci donnent, lorsqu'on traite leur dissolution aqueuse par des acides, un précipité de silice gélatineux.

Digitized by Google

MÉTAUX

§ 85. — CLASSIFICATION.

La division des corps simples en métalloïdes et en métaux a déjà été indiquée (V. § 5, p. 17). La limite de séparation de ces deux classes de corps est, comme nous l'avons vu, difficile à tracer. Le bismuth, l'antimoine, l'étain, sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, jouissent de l'éclat métallique comme les métaux, et pourtant se rapprochent par leurs propriétés chimiques des métalloïdes.

Les caractères distinctifs les plus nets des métalloïdes et des métaux sont tirés de la formation des acides, des bases et des sels. Les métalloïdes, en se combinant à l'oxygène, forment des anhydrides qui, en fixant de l'eau, donnent des acides. Les métaux, au contraire, forment avec l'oxygène des anhydrides basiques, et les bases ne sont autre chose que des hydrates métalliques. Les sels proviennent de la double décomposition entre les bases et les acides.

Ce caractère distinctif n'est pourtant pas absolu. Quelques métaux peuvent donner des composés très-riches en oxygène et qui sont de véritables acides, comme, par exemple, les acides chromique, manganique. Mais s'il y a des hydrates métalliques jouant le rôle d'acide, il y a du moins toujours, pour chaque métal, un de ces hydrates qui se comporte avec les acides comme une base.

Dans l'histoire des métaux, nous aurons à décrire les différents sels de chaque métal qui présentent de l'intérêt, à un titre quelconque, pour le médecin. La préparation des différents sels a été indiquée dans l'histoire des métalloïdes. Je ne reviendrai donc pas, à propos de chaque sel, sur les moyens de le préparer. Les moyens industriels d'extraction des métaux ne seront également décrits que sommairement. Les caractères de pureté et les propriétés des différents composés métalliques employés en médecine seront, au contraire, décrits avec soin.

Les métaux ont été divisés par Thénard en plusieurs classes, d'après l'action que la chaleur exerce sur les oxydes métalliques et d'après la propriété qu'ont les métaux de

Digitized by Google

décomposer l'eau plus ou moins facilement. La classification de Thénard, basée sur deux caractères seulement, est artificielle. Il est toutefois important de la connaître au point de vue historique. De plus, l'étude de cette classification donne des notions générales importantes sur les différents métaux.

Les métaux sont divisés d'abord en deux sections. La première renferme les métaux dont les oxydes ne sont pas réductibles par la chaleur seule ; la seconde, les métaux dont les oxydes sont réductibles par la chaleur seule.

PREMIÈRE SECTION [1]. — *Métaux dont les oxydes sont irréductibles par la chaleur seule.*

Cette section est subdivisée en quatre classes.

Première classe.

Les métaux de cette classe décomposent l'eau à froid :

Potassium.	Baryum.
Sodium.	Strontium.
Sithium.	Calcium.

On désigne souvent les trois premiers de ces métaux sous le nom de *métaux alcalins*. Ils donnent, en effet, naissance à des bases solubles et bleuissant énergiquement le papier de tournesol. Le baryum, le strontium et le calcium sont des *alcalino-terreux*. Les anciens chimistes, croyant que les oxydes métalliques étaient des corps simples, les avaient partagés en *alcalis, terres alcalines,* et *terres proprement dites*. Les métaux alcalino-terreux diffèrent des métaux alcalins par l'insolubilité de leurs carbonates.

Deuxième classe.

Métaux décomposant l'eau au rouge et décomposant, à froid, les acides, en mettant en liberté l'hydrogène de ces acides :

Aluminium.	Fer.
Magnésium.	Nickel.
Manganèse.	Cobalt.
Zinc.	Chrome.

Thénard avait placé l'aluminium, le magnésium et quelques autres métaux moins importants, dans une classe spé-

[1] Les métaux importants figurent seuls dans la classification.

Digitized by Google

ciale. Il croyait que ces deux métaux, encore mal connus alors, décomposaient l'eau à 100°, c'est-à-dire à l'ébullition. Sainte-Claire-Deville et Debray ont montré que le magnésium et l'aluminium ne décomposent l'eau qu'au rouge. Ces métaux étaient anciennement désignés sous le nom de *métaux terreux.*

Troisième classe.

Métaux décomposant l'eau au rouge. Ils ne dégagent pas d'hydrogène en réagissant, à froid, sur les acides, comme les métaux de la deuxième classe :

Étain.	Molybdène.
Antimoine.	Uranium.

Les métaux de cette classe dégagent de l'hydrogène, au contact d'une dissolution bouillante d'une base.

Quatrième classe.

Métaux ne décomposant l'eau qu'aux températures les plus élevées :

Cuivre.	Bismuth.
Plomb.	

Ces métaux ne dégagent d'hydrogène ni en agissant sur les acides, ni en agissant sur les bases.

Deuxième section. — *Métaux dont les oxydes sont réductibles par la chaleur seule.*

Cinquième classe.

Métaux susceptibles de s'oxyder à l'air à une certaine température ; les oxydes formés sont réduits sous l'influence d'une chaleur plus forte.

Mercure.	Rhodium.

Cette classe a été créée par Regnault. Les métaux de la cinquième et de la sixième classe ne décomposent l'eau à aucune température.

Sixième classe.

Métaux non susceptibles de s'oxyder à l'air et dont les oxydes sont facilement réductibles par la chaleur seule.

Argent.	Platine.
Or.	Palladium.

Digitized by Google

On appelle souvent *métaux nobles* les métaux de cette classe.

Telle est la classification de Thénard. Elle sépare des corps qui présentent entre eux les analogies les plus frappantes.

La classification rationnelle des métaux présente de grandes difficultés. Chaque métal possède en effet des allures, une physionomie qui lui sont propres. Dumas et Würtz ont jeté les bases d'une classification rationnelle des métaux, analogue à la classification des métalloïdes. Plusieurs chimistes ont divisé les métaux en classes dont chacune renferme des métaux possédant la même atomicité.

J'adopterai cette base pour la classification des métaux ; mais je diviserai en plusieurs familles des métaux possédant la même atomicité. On peut ainsi classer les métaux en un certain nombre de familles très-naturelles. Nous constaterons, après avoir fait l'étude des différents éléments de chaque famille, les relations étroites qui lient ces éléments entre eux.

MÉTAUX MONOATOMIQUES.

Première famille. — Potassium, sodium, ammonium, lithium, argent.

MÉTAUX DIATOMIQUES.

Deuxième famille. — Calcium, strontium, baryum, plomb.
Troisième famille. — Magnésium, zinc.
Quatrième famille. — Cuivre, mercure.

MÉTAUX TRIATOMIQUES.

Cinquième famille. — Or.

MÉTAUX TÉTRATOMIQUES.

Sixième famille. — Fer, aluminium, manganèse, chrome, cobalt, nickel.
Septième famille. — Étain, platine, palladium.

Digitized by Google

MÉTAUX MONOATOMIQUES. — 1re FAMILLE.

§ 86. — POTASSIUM.

Découvert en 1807, par Humphry Davy. — *Poids atomique* : 39. — *Poids moléculaire* : 78 (?).

a. Préparation. — Le potassium s'obtient en réduisant le carbonate de potassium par le charbon.

$$\underbrace{CO^3K^2}_{\text{Carbonate de potassium.}} + \underbrace{2C}_{\text{Charbon.}} = \underbrace{3CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{K^2}_{\text{Potassium.}}$$

L'opération se fait dans des bouteilles de fer en communication avec des récipients contenant de l'huile de naphte. Le potassium formé distille et se rend dans les récipients.

b. Propriétés. 1° Physiques. — Le potassium est un corps solide, blanc, se ternissant à l'air. Il est très-mou, entre en fusion à 62°,5 et se volatilise au rouge. Sa densité est égale à 0,865.

2° Chimiques. — Le potassium est extrêmement avide d'oxygène. Il faut le conserver sous l'huile de naphte, car au contact de l'oxygène de l'air, il s'oxyde rapidement et se convertit en potasse. Il décompose l'eau à la température ordinaire en s'emparant de l'oxygène. La chaleur produite est telle que l'hydrogène qui se dégage s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme violette due aux vapeurs de potassium. Il se forme un globule de potasse très-chaud qui tournoie sur l'eau sans toucher ce liquide tant qu'il se dégage de l'hydrogène et qu'il se produit assez de vapeur d'eau pour le maintenir à une petite distance de la surface liquide. En se refroidissant, il tombe dans l'eau, et comme il est encore très-chaud, il se produit une petite explosion par suite de la formation d'une grande quantité de vapeur d'eau.

L'avidité du potassium pour l'oxygène est telle que ce métal décompose même l'anhydride carbonique en lui enlevant son oxygène. (V. § 79, p. 225.)

Digitized by Google

§ 87. — Chlorure de potassium.

KCl.

a. État naturel ; emploi médical. — Le chlorure de potassium se trouve pour ainsi dire dans toute l'économie avec le chlorure de sodium ; mais en moindre quantité que ce dernier. Le chlorure de potassium a été employé en médecine sous les noms de *sel fébrifuge de Sylvius* et de *sel digestif*. Le *sel de Guindre* est un mélange de sulfate de sodium et de chlorure de potassium en très-petites quantités. (Codex.) Liebig avait proposé d'en ajouter au bouillon, dans le but de relever les forces des convalescents ; ce sel existe en effet dans les liquides du tissu musculaire.

b. Préparation. — On l'extrait des warechs, des résidus de la préparation du sucre de betteraves ; enfin il existe dans de grands dépôts salins qu'on a découverts, il y a quelques années, à Stassfurth en Prusse.

On le prépare, en pharmacie, en décomposant le carbonate de potassium par l'acide chlorhydrique.

c. Propriétés. — C'est un sel blanc, cristallisé en cubes, soluble dans l'eau.

§ 88. — Iodure de potassium.

IK.

a. Emploi médical. — L'iodure de potassium est un médicament des plus précieux. On l'emploie dans les affections syphilitiques, dans la scrofule ; on s'en sert souvent pour obtenir la résolution de tumeurs, etc.

b. Préparation. — On l'obtient toujours artificiellement quoiqu'il existe dans certaines eaux minérales, dans les fucus, etc. On peut le préparer par deux procédés :

1° *On décompose l'iodure ferreux par le carbonate de potassium.* (Codex.)

Pour cela on fait agir, en proportions données, de l'iode sur du fer en présence de l'eau. Il se forme de l'iodure ferreux qui est soluble et qui, comme l'iodure de potassium, jouit de la propriété de dissoudre l'iode. Aussi la liqueur se colore-t-elle en brun, coloration qui disparaît lorsque tout

Digitized by Google

l'iode s'est combiné au fer. L'opération commence à froid; on l'achève en chauffant le mélange. On filtre l'iodure de fer obtenu, puis on le décompose par du carbonate de potassium. Il se précipite du carbonate de fer et de l'iodure de potassium reste en solution. On sépare par filtration et on fait cristalliser l'iodure de potassium.

2° On chauffe de l'iode avec de la potasse jusqu'à ce que la décoloration n'ait plus lieu. On obtient ainsi un mélange d'iodure et d'iodate. (V. § 19, p. 70.) Ce mélange est amené à siccité, puis calciné. La calcination décompose l'iodate en iodure et en oxygène. (V. § 20, p. 72.) On reprend la masse d'iodure par l'eau et on fait cristalliser.

c. Impuretés et purification. — 1° L'iodure de potassium du commerce contient souvent du chlorure de potassium. Pour déceler, dans un iodure de potassium, la présence de chlorure, on se sert du procédé suivant :

On traite une solution de l'iodure suspect par de l'azotate d'argent. Il se précipite de l'iodure et du chlorure d'argent si l'iodure renferme du chlorure de potassium. On traite le précipité par de l'ammoniaque qui dissout le chlorure d'argent et est sans action sur l'iodure. On filtre. Le chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque passe à travers le filtre. Il suffit de neutraliser la liqueur filtrée par l'acide azotique pour obtenir un précipité blanc de chlorure d'argent. (V. § 12, p. 51.)

2° L'iodure de potassium préparé par l'iodure de fer et le carbonate de potassium peut renfermer *un excès de ce dernier sel*. Dans ce cas, l'iodure de potassium possède une réaction alcaline qu'il n'a pas lorsqu'il est pur. De plus, si l'on projette dans une solution de cet iodure un petit morceau d'iode, celui-ci s'y dissout sans la colorer. (V. plus haut.) Enfin on détermine une effervescence due au dégagement d'anhydride carbonique en traitant l'iodure par un acide. L'iodure de potassium renferme presque toujours un peu de carbonate de potassium ; il n'y a fraude que lorsque ce sel est en proportions un peu fortes.

3° L'*iodate de potassium* se trouve souvent dans l'iodure préparé par l'action de l'iode sur la potasse. Cette impureté est très-dangereuse. En effet, l'acide iodhydrique et l'acide iodique réagissent l'un sur l'autre, de telle sorte que l'iode des deux acides est mis en liberté :

$$5\,IH + IO^3H = 3\,H^2O + 3\,I^2.$$

Digitized by Google

Aussi suffit-il de verser dans un iodure de potassium renfermant de l'iodate un acide même très-faible, tel que de l'acide lactique ou de l'acide acétique, pour déterminer la mise en liberté des acides iodhydrique et iodique et, par suite, celle d'iode. Or, on sait que le suc gastrique renferme un acide libre. On comprend donc combien il est important que l'iodure de potassium soit exempt d'iodate, surtout si l'on remarque que, d'après la formule ci-dessus, il suffit d'une molécule d'iodate pour cinq molécules d'iodure, pour que tout l'iodure soit décomposé.

Pour débarrasser un iodure de l'iodate qu'il renferme, il faut le fondre à nouveau. On peut même ajouter à la masse, avant de la fondre, un peu de limaille de fer ou de charbon. Ces corps s'emparent de l'oxygène de l'iodate et aident ainsi l'action de la chaleur.

4° Enfin l'iodure de potassium peut encore renfermer du bromure. Pour reconnaître la présence de ce dernier sel, on ajoute à l'iodure supposé impur un excès de sulfate de cuivre, puis on y fait passer un courant d'anhydride sulfureux. L'iode est précipité à l'état d'iodure cuivreux et le bromure reste en solution. On constate sa présence par les moyens ordinaires (V. § 19, p. 71), après avoir préalablement fait bouillir la liqueur pour chasser l'acide sulfureux.

d. Propriétés. — L'iodure de potassium est un sel blanc qui cristallise en cubes. Sa saveur est salée et âcre. Il est très-soluble dans l'eau ; fond au rouge. Il dissout l'iode en se colorant en brun (*iodure de potassium ioduré*).

§ 89. — Bromure de potassium.

BrK.

a. Emploi médical. — L'emploi du bromure de potassium à l'intérieur dans les affections du système nerveux est aujourd'hui très-fréquent. Ce sel possède des propriétés sédatives et anesthésiques.

b. Préparation. — L'histoire du bromure de potassium est pour ainsi dire calquée sur celle de l'iodure. On prépare le bromure de potassium en faisant agir du brome sur de la potasse. On obtient ainsi un mélange de bromure et de bromate, que l'on calcine pour transformer le bromate en bromure. (V. § 19, p. 70.)

Digitized by Google

c. Impuretés. — Nous avons vu que les impuretés que peut renfermer l'iodure de potassium sont : le bromure, le chlorure, l'iodate et le carbonate de potassium. De même, le bromure de potassium renferme souvent de l'*iodure*, du *chlorure*, du *bromate* et du *carbonate de potassium*.

1° L'*iodure* se reconnaît aisément à l'aide de l'eau de chlore et de l'empois d'amidon. (V. § 20, p. 72.)

2° La présence de *bromate* dans le bromure se démontre, comme celle de l'iodate dans l'iodure, par l'addition de quelques gouttes d'un acide faible au bromure suspect. Si le bromure renferme du bromate, la liqueur se colore en jaune verdâtre par suite de la mise en liberté de brome. On rend la présence du brome plus sensible par l'un des procédés décrits au § 16.

3° Le *carbonate de potassium* se reconnaît dans le bromure comme dans l'iodure.

4° Reste le *chlorure de potassium*. La constatation de la présence du chlorure de potassium dans le bromure est rendue très-difficile par suite des analogies étroites que présentent entre eux les bromures et les chlorures. Il faut avoir recours au procédé indirect que voici [1] :

Un gramme de bromure de potassium pur exige $1^{gr},427$ d'azotate d'argent pour être converti en bromure d'argent, tandis que 1 gramme de chlorure de potassium pur n'est transformé en chlorure d'argent que par $2^{gr},279$ d'azotate d'argent. Si l'on suppose donc un mélange de 0,9 de bromure et de 0,1 de chlorure, la quantité d'azotate d'argent nécessaire pour leur conversion complète en bromure et en chlorure d'argent sera :

$$1,427 \times 0,9 + 2,279 \times 0,1 = 1,5122.$$

Par conséquent, si le bromure contenait $\frac{1}{10}$ de chlorure, on serait obligé, après avoir traité le mélange par 1,427 d'azotate d'argent, d'y ajouter encore 0,0852 de ce dernier réactif. On voit donc que, si l'on dissout 0,852 d'azotate d'argent dans 100 centimètres cubes d'eau distillée, et si, après avoir traité 1 de bromure par 1,427 d'azotate d'argent, on doit ajouter, pour obtenir une précipitation complète, 5, 10, 20, 30 centimètres cubes de liqueur titrée, c'est que

[1] Extrait d'un rapport de Poggiale sur un mémoire de Falières.

Digitized by Google

le bromure de potassium analysé renferme 5, 10, 20, 30 p. 100 de chlorure de potassium, c'est là la *bromométrie*.

Toutefois, avant d'opérer comme il vient d'être dit, il faut s'assurer que le bromure de potassium ne renferme aucun sel étranger. On cherche non-seulement l'iodure, le bromate et le carbonate, mais encore le sulfate et l'azotate de potassium dont on a souvent signalé la présence dans le bromure de potassium. En effet, lorsque ces sels existent en certaine quantité dans le bromure, il en résulte que, dans un gramme du mélange, il n'y a qu'une certaine fraction de gramme de bromure pur. L'azotate d'argent qu'on ajoute au bromure est donc en excès par rapport à ce dernier sel et peut précipiter une certaine quantité de chlorure qui passe ainsi inaperçue. Les sulfate et azotate de potassium n'agissent pas, en effet, sur l'azotate d'argent.

d. Propriétés. — Le bromure de potassium est un sel blanc cristallisé en cubes, d'une saveur salée et piquante. Il est très-soluble dans l'eau, fusible au rouge.

e. Élimination. — Le bromure et l'iodure de potassium qui ont pénétré dans l'économie sont éliminés par les urines. Il en est de même de la plupart des bromures et iodures métalliques. Ces sels se répandent après leur ingestion dans un grand nombre de liquides de l'économie. On en trouve dans le lait, dans le suc pancréatique, dans le suc gastrique, dans la bile et la salive ; mais il ne s'en trouve pas dans la sueur.

Nous avons déjà vu (V. § 16, p. 64) que, lorsque les bromures et iodures alcalins sont éliminés par la salive, ils remplacent, dans ce liquide, les chlorures molécule à molécule. D'après Kühne, à qui est due la découverte de ce fait, les sels isomorphes avec les chlorures alcalins passeraient seuls dans la salive.

§ 90. — Oxyde et hydrate de potassium.

K^2O; KOH.

L'oxyde de potassium (K^2O) ne présente pas d'intérêt. On connaît aussi un bioxyde de potassium (K^2O^2) et un tétroxyde (K^2O^4). L'hydrate de potassium, ou *potasse caustique*, est au contraire un corps très-important, dont nous allons faire l'étude.

Digitized by Google

a. Emploi en médecine. — La potasse n'est guère employée à l'intérieur. Les carbonates alcalins jouissent des mêmes propriétés que la potasse et n'ont pas ses effets irritants locaux. On s'en sert souvent à l'extérieur comme escharotique, sous le nom de *pierre à cautère*. Mais la potasse, surtout la potasse à l'alcool, a l'inconvénient de *couler* par suite de la facilité avec laquelle elle attire l'humidité de l'air. Il en résulte des eschares trop étendues. On évite ces inconvénients en mélangeant intimement la potasse avec son poids de chaux. On obtient ainsi la *poudre de Vienne,* dont on fait une pâte avec un peu d'alcool au moment de s'en servir. Le caustique *Filhos* s'obtient en coulant dans une lingotière de la potasse fondue additionnée de chaux et en enveloppant immédiatement les crayons de gutta-percha.

La potasse est d'un usage journalier dans les laboratoires de chimie.

b. Préparation. — *On prépare la potasse en traitant le carbonate de potassium en dissolution par de la chaux éteinte et faisant bouillir le mélange dans une chaudière de fer.* Le carbonate de calcium étant insoluble, prend naissance et se précipite :

$$CO^3K^2 + CaO^2H^2 = CO^3Ca + 2KOH.$$

La double décomposition n'a lieu que quand les dissolutions sont étendues. Dans le cas contraire, une réaction inverse aurait lieu, c'est-à-dire que la potasse décomposerait le carbonate de calcium.

On fait bouillir environ pendant une demi-heure. Pour s'assurer que l'opération est terminée, on traite une petite portion de la liqueur étendue de son volume d'eau et filtrée par quelques gouttes d'eau de chaux. La liqueur ne doit plus se troubler. On laisse reposer, on décante le liquide clair, on l'évapore à siccité dans une bassine d'argent; puis on chauffe fortement le produit jusqu'à ce qu'il éprouve la fusion ignée. Par le refroidissement on obtient la potasse sous forme de plaques blanches.

La potasse ainsi obtenue est ordinairement mélangée d'un peu de chaux, de sulfate et de chlorure de potassium, qui existent le plus souvent dans le carbonate de potassium.

Cette potasse porte le nom de *potasse à la chaux*. On la purifie en la traitant par de l'alcool à 90°. L'alcool dissout la potasse et les impuretés se dissolvent dans l'eau que ren-

Digitized by Google

ferme l'alcool et forment une couche qui occupe la partie inférieure du vase et qu'il est facile de séparer de la couche supérieure. Celle-ci est soumise à la distillation de façon à recueillir l'alcool ; le résidu est concentré et soumis à la fusion dans une bassine d'argent. La potasse ainsi purifiée est dite *potasse à l'alcool.*

c. Propriétés. — La potasse est un corps solide, blanc, fusible au rouge sombre, volatil au rouge blanc. A cette température, une partie de la potasse se déshydrate et se convertit en oxyde de potassium (K^2O). La potasse est très-soluble dans l'eau et même déliquescente. C'est une base extrêmement puissante qui détruit rapidement les tissus.

d. Toxicologie. — L'ingestion accidentelle ou volontaire de potasse caustique a déterminé de graves accidents. Les empoisonnements par la potasse sont extrêmement rares.

Le traitement des malades ayant ingéré de la potasse ou de la soude, consiste dans l'administration de boissons acides, d'eau vinaigrée par exemple.

Quant à la recherche du poison, elle se fait de la manière suivante. On constate l'alcalinité énergique des liquides du tube digestif ; on sépare par filtration les matières solides des matières liquides et on démontre la présence de la potasse ou de la soude. (V. § 94, p. 252.) On peut faire l'extraction de ces bases par l'alcool, qui les dissout.

Si un acide a été administré, on dosera les quantités de potassium et de sodium contenues dans les liquides suspects et on les comparera aux quantités contenues normalement dans l'économie. Gorup-Besanez a construit des tables indiquant les quantités relatives de sels de sodium et de potassium qui se trouvent dans les différents organes du corps humain.

§ 91. — Sulfures de potassium.

On connaît plusieurs combinaisons de soufre et de potassium. Le sulfhydrate de potassium (KSH) et le monosulfure de potassium (K^2S) correspondent à l'hydrate (KOH) et à l'oxyde de potassium (K^2O). Leur mode de production a été décrit (V. § 30, p. 115) ; ils sont sans emploi en médecine.

Le *foie de soufre* est employé en médecine, rarement à l'intérieur, plus fréquemment à l'extérieur comme topique, dans le traitement des affections cutanées. On l'utilise jour-

Digitized by Google

nellement pour préparer des bains sulfureux dits *bains de Baréges artificiels*. Le foie de soufre est un mélange de trisulfure de potassium (K^2S^3) et d'hyposulfite, que l'on obtient en faisant fondre, à l'aide de la chaleur, un mélange de carbonate de potassium sec et de fleur de soufre. (V. § 30, p. 116.) La masse fondue est divisée en fragments. Le foie de soufre constitue alors une masse d'un rouge brun, entièrement soluble dans l'eau. La solution est d'un jaune foncé. Traité par les acides, le foie de soufre est décomposé : il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se précipite du soufre. La surface des fragments se colore rapidement en jaune verdâtre. Le foie de soufre s'altère, en effet, à l'air humide et se convertit en un mélange de carbonate de potassium et d'hyposulfite de potassium. Aussi faut-il conserver ce corps dans des flacons bien bouchés.

On emploie encore en médecine du *quintisulfure de potassium* (K^2S^5) *impur*, qu'on obtient, par voie humide, en faisant bouillir du carbonate de potassium en solution avec un excès de soufre. Le quintisulfure impur ressemble par ses propriétés au trisulfure.

Les sulfures de potassium et les sulfures alcalins en général (sulfures de sodium, d'ammonium) sont très-vénéneux et agissent à peu près comme l'hydrogène sulfuré. On emploiera comme contre-poison le peroxyde de fer hydraté, qui est converti en sulfure par les sulfures alcalins, ou l'acétate de zinc, qui est également transformé en sulfure et provoque des vomissements qui déterminent l'expulsion du toxique.

§ 92. — Azotate de potassium.

AzO^3K.

Synonymie : Nitrate de potassium ; nitre ; salpêtre.

a. État naturel ; emploi en médecine. — L'azotate de potassium existe dans la nature (V. § 40, p. 149), mais ne se rencontre pas, à l'état normal, dans l'organisme animal.

On emploie souvent ce sel en médecine comme diurétique. Pris à fortes doses, l'azotate de potassium est toxique, comme, en général, tous les sels de potassium ; on ne lui connaît pas de contre-poison chimique.

Digitized by Google

L'industrie consomme de grandes quantités de salpêtre pour la fabrication de la poudre à canon [1].

b. Préparation. — On extrayait autrefois l'azotate de potassium du sol, des vieux plâtras ou de nitrières artificielles où se trouvaient réunies les conditions favorables à la production du salpêtre. Aujourd'hui on prépare presque exclusivement l'azotate de potassium en traitant par du chlorure de potassium l'azotate de sodium qui se rencontre en gisements considérables au Chili et au Pérou.

Les solutions des deux sels sont portées à l'ébullition. Le chlorure de sodium, peu soluble à chaud par rapport à l'azotate de potassium, prend naissance par double décomposition et se précipite :

$$AzO^3Na + ClK = AzO^3K + ClNa.$$

On purifie l'azotate de potassium par cristallisation. Ce sel ne doit pas se troubler par l'addition de carbonate de sodium (présence d'azotate de calcium), ni par celle d'azotate d'argent (présence de chlorures). Il est rare toutefois que l'azotate de potassium soit absolument exempt de chlorures.

c. Propriétés. — L'azotate de potassium se présente sous forme de masses blanches, cristallisées en prismes à six pans, ordinairement cannelés, anhydres, mais renfermant un peu d'eau d'interposition. La saveur de l'azotate de potassium est fraîche et salée. Ce sel est soluble dans l'eau et sa solubilité croît très-rapidement avec la température. 100 parties d'eau dissolvent à 0° un peu plus de 13 parties de nitrate de potassium, et, à l'ébullition, la même quantité d'eau dissout plus de 250 parties de ce sel. On met à profit cette grande différence de solubilité à chaud et à froid de l'azotate de potassium pour le purifier.

L'azotate de potassium entre facilement en fusion sous l'influence de la chaleur, et se décompose si la température est suffisamment élevée. Il cède facilement son oxygène aux substances combustibles et en détermine la combustion. (V. § 47, p. 153.)

---

[1] La poudre de guerre française est un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon dans les proportions suivantes : azotate de potassium, 75; soufre, 12,5; charbon, 12,5.

Digitized by Google

§ 93. — Carbonate de potassium.

CO^3K^2.

Le carbonate de potassium est aujourd'hui presque inusité en médecine.

On le prépare soit par lixiviation des cendres des végétaux qui croissent dans l'intérieur des terres (potasses des Vosges, d'Amérique, etc.), soit par la calcination du tartrate acide de potassium (V. *Acide tartrique*), soit enfin en décomposant le sulfate de potassium par un mélange de charbon et de carbonate de calcium. (V. § 80, p. 228.)

Le carbonate de potassium est un sel blanc, très-soluble et même déliquescent. Sa solution est fortement alcaline et possède une saveur caustique.

Le carbonate acide de potassium (CO^3HK), qui s'obtient en faisant passer de l'anhydride carbonique dans une dissolution de carbonate neutre de potassium (V. § 80, p. 229), est un sel cristallisable en prismes rhomboïdaux. Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, il se dégage de l'anhydride carbonique, et le carbonate acide se convertit en carbonate neutre :

$$2CO^3HK = CO^3K^2 + H^2O + CO^2.$$

§ 94. — Sels de potassium en général.

Nous avons vu que les sels de potassium se rencontrent dans l'économie animale et dans l'économie végétale. Ils y existent à côté des sels de sodium. La quantité des sels de potassium qu'on trouve dans les différents organes est très-variable. Ainsi le globule sanguin contient environ dix fois plus de sels de potassium que le plasma. Les muscles sont également beaucoup plus riches en sels de potassium qu'en sels de sodium. Le jaune d'œuf, le lait, le cerveau, le foie, fournissent par incinération des cendres plus riches en sels de potassium qu'en sels de sodium. Enfin, les acides biliaires sont unis au potassium, et non au sodium, dans la bile des poissons de mer.

Digitized by Google

Les sels de potassium sont donc indispensables à la vie. Tous nos aliments renferment des sels de potassium. La chair des animaux, les légumes, les fruits, fournissent journellement à notre économie les sels de potassium qui lui sont nécessaires.

L'ingestion d'une trop grande quantité de sels de potassium est toutefois très-dangereuse. Certains sels de potassium sont toxiques, alors que les sels de sodium correspondants ingérés à la même dose sont absolument inoffensifs. Ce fait remarquable est encore inexpliqué.

Le potassium qui existe dans l'économie animale s'y trouve ordinairement à l'état de chlorure, de phosphate, plus rarement de sulfate.

Les sels de potassium sont généralement solubles. Les exceptions sont peu nombreuses. (V. plus bas.)

Caractères des sels de potassium. — Les sels de potassium sont presque tous solubles dans l'eau. On les reconnaît aux caractères suivants :

1° *L'hydrogène sulfuré, le sulfure ammonique, les carbonates alcalins ne les précipitent pas.* (V. § 30, p. 118.)

2° *Le bichlorure de platine* ($PtCl^4$) *donne dans les solutions des sels de potassium un précipité jaune de chloroplatinate de potassium ;* la composition de ce sel est représentée par la formule : $PtCl^4$, 2 KCl. (V. § 12, p. 51.) Il est peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on veut faire cet essai, il faut avoir soin de ne pas agir sur des liqueurs alcalines, car on obtiendrait un précipité jaune d'oxyde de platine. Dans le cas où la liqueur dans laquelle on veut constater la présence du potassium est alcaline, on la neutralise par un peu d'acide chlorhydrique, dont un léger excès ne nuit pas. Les sels ammoniques sont également précipités en jaune par le bichlorure de platine; nous verrons plus loin comment on distingue les sels potassiques des sels ammoniques.

3° *L'acide tartrique produit dans les sels de potassium un précipité blanc de tartrate acide de potassium, lorsque les solutions ne sont pas trop étendues.* Le bitartrate de potassium est, en effet, soluble dans beaucoup d'eau. L'agitation accélère la formation du précipité. On préfère employer le tartrate acide de sodium qui est très-soluble et qui précipite le tartrate acide de potassium, sans mettre l'acide du sel en liberté. Les acides redissolvent, en effet, le précipité de tartrate acide de potassium.

Digitized by Google

4° *Les sels potassiques colorent la flamme en violet.* Pour faire l'essai, on fixe un peu du sel de potassium sur la boucle d'un fil de platine et on le porte dans la partie la plus chaude de la flamme (V. *Bicarbure d'hydrogène*) qui se colore en violet au-dessus du point où se fait l'essai. Lorsque le sel de potassium est souillé par une certaine quantité de sels de sodium, la coloration violette du potassium est complétement masquée par la coloration jaune du sodium. On constate alors la coloration violette en regardant la flamme à travers un prisme de verre creux renfermant une solution d'indigo, ou à travers un verre coloré en bleu par l'oxyde de cobalt. On arrête ainsi les rayons jaunes, tandis que les rayons violets passent un peu affaiblis.

5° Les acides hydrofluosilicique et perchlorique et le sulfate d'alumine (V. *Aluns*) précipitent également les sels de potassium.

§ 95. — SODIUM.

Découvert par Humphry Davy. — *Poids atomique* : 23.

L'histoire du sodium et de ses sels présente l'analogie la plus profonde avec celle du potassium.

Comme le potassium, le sodium s'obtient par la réduction de son carbonate par le charbon, sous l'influence de la chaleur.

Le sodium récemment coupé est d'un blanc d'argent. Il n'entre en fusion qu'à 95°. Au rouge, il se volatilise. Sa densité est de 0,97.

Le sodium, comme le potassium, est très-oxydable à l'air. Il faut le conserver également dans l'huile de naphte. Il décompose l'eau à froid, mais moins énergiquement que le potassium. La chaleur développée est insuffisante pour enflammer l'hydrogène. Toutefois, si l'eau est déjà un peu chaude, ou si l'on empêche le globule de sodium de courir à la surface du liquide et de perdre ainsi une partie de sa chaleur, la décomposition se fait avec combustion de l'hydrogène qui se dégage. L'hydrogène brûle avec une flamme jaune due à la présence de vapeur de sodium dans l'atmosphère.

Digitized by Google

§ 96. — Chlorure de sodium.

Na Cl.

Synonymie : sel marin, sel gemme, sel de cuisine. — *Poids moléculaire :* 58,5.

a. État naturel ; emploi en médecine. — Le sel marin est extrêmement répandu dans la nature. On le trouve en gisements considérables (sel gemme) ; l'eau de la mer et certaines eaux minérales en renferment de grandes quantités. Le chlorure de sodium est de tous les sels inorganiques le plus répandu dans l'organisme. Tous les liquides, tous les organes de l'économie en renferment des quantités plus ou moins fortes. Le plasma sanguin est très-riche en chlorure de sodium, tandis que les globules qui y nagent en sont presque totalement dépourvus. La salive, le suc gastrique, le mucus, le pus, les exsudations séreuses, tiennent également en dissolution de fortes proportions de chlorure de sodium.

Le sel marin, à doses élevées, est purgatif. On ne l'emploie plus guère aujourd'hui, à l'intérieur, autrement que dans l'alimentation. On s'en sert à l'extérieur comme irritant.

b. Extraction. — On extrait le sel des mines de sel gemme ou de l'eau de la mer. Dans le dernier cas, on fait évaporer les eaux de la mer dans de grands bassins appelés marais salants, où le sel se dépose. On le réunit en tas et on l'abandonne à l'air humide. Le chlorure de magnésium et les sels déliquescents en général se liquéfient et s'écoulent. On obtient ainsi le sel brut qui est encore coloré en gris. On le raffine en le lavant avec de l'eau saturée de sel marin qui dissout les impuretés.

c. Impuretés. — Le sel du commerce, même le sel raffiné, est toujours impur. Il renferme ordinairement des *sulfates*, du *chlorure de magnésium ;* quelquefois des *iodures alcalins*. Ces impuretés sont faciles à reconnaître. (V. *Sulfates, Magnésium, Iodures.*)

Pour purifier le chlorure de sodium, on précipite les sels terreux à l'aide d'une dissolution de carbonate de sodium. On filtre et on évapore la solution dans une capsule de porcelaine. Par l'évaporation, il se forme des cristaux de chlorure de sodium qu'on recueille sur un entonnoir, de façon à

Digitized by Google

laisser égoutter les eaux-mères. On lave les cristaux avec un peu d'eau distillée, puis on les fait sécher. (Codex.)

Dans cette opération, le carbonate de sodium et le chlorure de magnésium, par exemple, réagissent l'un sur l'autre et il se précipite du carbonate de magnésium qui est insoluble :

$$MgCl^2 + CO^3Na^2 = CO^3Mg + 2\,NaCl.$$

d. Propriétés. — Le chlorure de sodium est un sel blanc qui cristallise en cubes. Ces cubes s'accolent fréquemment de façon à former de petites pyramides creusées à l'intérieur (trémies). Les cristaux de chlorure de sodium ne renferment pas d'eau de cristallisation, mais retiennent un peu d'eau d'interposition. Quand on chauffe ces cristaux, ils décrépitent d'abord, puis entrent en fusion et finissent par se volatiliser si la température est assez élevée. La solubilité du chlorure de sodium est à peu près la même à chaud et à froid. 100 parties d'eau en dissolvent, à 15°, environ 36 parties, et environ 40 parties à l'ébullition de la solution saturée.

Fig. 30.
Chlorure de sodium.

e. Physiologie. 1° Origine. — Le chlorure de sodium pénètre dans l'économie avec les aliments et les boissons.

2° État. — Il se trouve en dissolution dans les liquides de l'organisme. Même le chlorure de sodium qu'on rencontre dans les os, dans les dents, etc., est très-probablement en simple dissolution dans les liquides qui les imprégnent.

3° Rôle physiologique. — Un grand nombre de faits prouvent l'importance du rôle que joue le chlorure de sodium dans l'économie. Ce sel existe, en effet, dans toutes les parties de l'organisme. Sa répartition n'est pas quelconque. Certains liquides, certains organes en renferment plus que d'autres. Le plasma sanguin, riche en chlorure de sodium, tient en suspension le globule sanguin qui est presque totalement dépourvu de sel marin. La quantité de chlorure de sodium contenue dans le plasma est, chose remarquable, assez constante et indépendante de la quantité de sel que renferment les aliments. Enfin, la présence du sel dans nos aliments, dans les eaux potables, l'avidité avec laquelle certains animaux, surtout les herbivores dont les aliments renferment beaucoup de sels de potassium, recherchent le sel

Digitized by Google

marin, tous ces faits montrent la nécessité de la présence du chlorure de sodium dans l'économie.

Quel est le rôle que jouent les chlorures dans l'économie ? Cette question est complexe et il est impossible d'y répondre d'une façon complète dans l'état actuel de la science. Le chlorure de sodium joue d'abord un rôle physique. Le sel, en effet, est une substance éminemment dialysable. Il favorise l'absorption des matières alimentaires et, par conséquent, la nutrition. Aussi l'ingestion de chlorure de sodium avec les aliments *favorise-t-elle la digestion et détermine une augmentation de la quantité d'urée excrétée, une élévation de la température animale et un engraissement plus rapide des animaux*. C'est aussi en tant que sel facilement dialysable que le chlorure de sodium agit comme purgatif. Lorsqu'on boit une eau moins riche en sels que le sang, cette eau passe dans le torrent de la circulation et est éliminée par les reins. Il n'en est plus de même si l'eau est plus riche en sels que ne l'est le sang. Dans ce cas, l'élimination du liquide ne se fait plus par les reins, mais par le tube digestif. Il y a diarrhée. Tel est le mode d'action du sel marin, à doses purgatives, et des purgatifs salins en général.

Lorsque la quantité de chlorure de sodium devient insuffisante dans le sang, l'hémoglobine tend à s'extravaser du globule dans le plasma. La fibrine diminue dans ce liquide et le sang fixe moins facilement l'oxygène. Une expérience très-simple rend palpable cette action du chlorure de sodium. Si sur la surface du caillot d'une saignée on dépose des cristaux de chlorure de sodium, ces cristaux déterminent, au point qu'ils ont touché, une coloration rouge vif, se dissolvent, et le liquide, en se répandant le long des parties déclives du caillot noirâtre, laisse derrière lui des traînées écarlates. Cette action du chlorure de sodium est aussi, très-probablement, une simple action physique, et l'action chimique déterminée (fixation plus facile d'oxygène par le globule) en est la conséquence.

Le rôle chimique du chlorure de sodium est très-peu connu. Il est certain pourtant que des doubles décompositions ont lieu dans l'organisme, par suite desquelles le chlorure de sodium cède soit son chlore, soit son sodium. Le potassium est ingéré, surtout à l'état de phosphate, par les animaux herbivores. Or, Braconnot et Daurier ont observé ce fait remarquable, que des moutons, à la nourriture desquels on ajoutait journellement 15 grammes de chlorure de

Digitized by Google

sodium, émettaient exclusivement par les urines du chlorure de potassium. La double décomposition qui s'est passée dans l'organisme, est ici manifeste. L'acide chlorhydrique du suc gastrique, le sodium qui sature les acides biliaires, ne sauraient également avoir d'autres sources que le chlorure de sodium.

4° Élimination. — Le chlorure de sodium est en majeure partie éliminé par les urines. Un homme de moyenne taille en élimine par cette voie environ 12 grammes en 24 heures. Le mucus nasal, la salive, la sueur, les larmes, renferment également du chlorure de sodium et contribuent à son élimination.

§ 97. — Sulfures de sodium.

On emploie souvent en médecine les sulfures de sodium pour remplacer les sulfures de potassium dans la préparation des eaux sulfurées et des bains de Baréges artificiels.

On fait usage du *monosulfure* (Na^2S) et du *pentasulfure* (Na^2S^5). Le monosulfure s'obtient en faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de soude caustique. La dissolution dépose des cristaux incolores de monosulfure de sodium. Les eaux-mères retiennent du sulfhydrate de sodium ($NaSH$) en dissolution. (Codex.)

Les cristaux de monosulfure de sodium renferment 9 molécules d'eau de cristallisation. Ils sont déliquescents et s'altèrent à l'air, mais moins facilement que le sulfure de potassium.

On se sert aussi en médecine du quintisulfure de sodium, qu'on prépare en faisant bouillir une dissolution de monosulfure de sodium avec du soufre. Comme la présence de l'hyposulfite de sodium semble, dans la plupart des cas, indifférente, on peut également préparer plus économiquement le quintisulfure en faisant bouillir, en proportions données, de la fleur de soufre avec une dissolution de soude caustique (Codex). [V. § 30, p. 116.]

Lorsque le soufre est dissous, on filtre. Ces dissolutions de quintisulfure préparées d'après les formules du Codex, renferment toutes deux, sous le même poids, la même quantité de quintisulfure.

Digitized by Google

§ 98. — Sulfate de sodium.

SO^4Na^2.

Synonymie : Sel de Glauber. — *Poids moléculaire :* 142.

Le sulfate de sodium (SO^4Na^2) est employé très-fréquemment comme purgatif. On le purifie par cristallisation avant de s'en servir en médecine.

Ce sel est blanc et possède une saveur fraîche et amère. Il cristallise en prismes à quatre pans avec 10 molécules d'eau de cristallisation. Ces cristaux s'effleurissent à l'air. Quand on les chauffe, ils se dissolvent dans leur eau de cristallisation, c'est-à-dire qu'ils subissent la *fusion aqueuse*. Puis, l'eau s'évaporant, le sel redevient solide et ce n'est qu'à une haute température qu'il éprouve la *fusion ignée*.

On obtient aussi des cristaux de sulfate de sodium renfermant moins d'eau de cristallisation, en faisant cristalliser ce sel au-dessus de 35° et faisant varier la température.

Le sulfate de sodium à 10 molécules d'eau de cristallisation présente un maximum de solubilité à 33° au-dessus de zéro. 100 parties d'eau dissolvent 50,63 parties de sulfate de sodium à 33° et seulement 42,65 à 103°.

Le sulfate de sodium présente à un haut degré le phénomène de la *sursaturation*. En saturant de l'eau à 33° et laissant refroidir lentement la dissolution à l'abri du contact de l'air [1], il ne se forme pas de cristaux, quoique la solubilité du sulfate de sodium soit beaucoup moindre au-dessous de 33°. Mais si l'on projette alors un cristal de sulfate de sodium à 10 molécules d'eau de cristallisation dans la liqueur, celle-ci se prend en masse et la température remonte à 33°. Le sulfate de sodium anhydre ne détermine pas la cristallisation. Il faut un cristal isomorphe avec le sulfate de sodium à 10 molécules d'eau. L'air atmosphérique détermine la cristallisation, car il tient en suspension, surtout dans les laboratoires, de petits cristaux de sulfate de sodium.

---

[1] On empêche le contact de l'air en recouvrant la dissolution d'une couche d'huile, ou bien en couvrant les verres à expérience avec une plaque de verre. La vapeur d'eau qui se dégage dissout le sulfate de sodium qui peut se trouver sur les parois du verre. Enfin, on peut encore opérer dans des tubes qu'on scelle à la lampe lorsque la dissolution est faite.

Digitized by Google

§ 99. — Borate de sodium.

$Bo^4O^7Na^2$. (V. § 75, p. 214.)

Synonymie : Borax.

Le borate de sodium est employé en médecine. C'est un alcalin et un diurétique. On le prescrit surtout dans les affections aphtheuses et les inflammations de la bouche, en poudre, en gargarisme, etc., et, d'une manière générale, on se sert de ce sel à titre d'antiputride.

Dumas a démontré, en effet, que sa présence entrave un certain nombre de fermentations, notamment les fermentations alcoolique et putride.

On emploie habituellement en médecine, le borax *prismatique*. Le borax octaédrique renfermant moins d'eau de cristallisation que le sel précédent, ne doit pas lui être substitué sous le même poids.

Le borax s'extrait des eaux de certains lacs, ou se prépare en neutralisant l'acide borique naturel (V. § 75, p. 214) par du carbonate de sodium.

Le borate de sodium est un sel blanc qui cristallise en prismes ou en octaèdres, suivant la température à laquelle se sont formés les cristaux. Les cristaux prismatiques renferment 10 molécules et les cristaux octaédriques 5 molécules d'eau de cristallisation. Ce sel est soluble dans 12 parties d'eau à la température ordinaire et dans 2 parties d'eau bouillante. Le borax prismatique est efflorescent dans l'air sec.

Quand on soumet ce sel à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, se boursoufle, puis subit la fusion ignée. Il jouit, à l'état de fusion, de la propriété de dissoudre les oxydes métalliques et de former avec eux des borates colorés diversement. On se sert de cette propriété en analyse pour reconnaître la nature de certains composés métalliques.

§ 100. — Phosphates de sodium.

a. État naturel; emploi en médecine. — Les phosphates alcalins de sodium et de potassium se trouvent dans l'économie animale. Tous les liquides de l'économie, tous les or-

Digitized by Google

ganes paraissent en renfermer. Dans les globules sanguins, il y a du phosphate de potassium ; dans le plasma, le phosphate de sodium prédomine. Le plus souvent, on constate dans les liquides de l'économie de l'acide phosphorique, du sodium et du potassium. On ne saurait conclure, dans ces cas, à la présence exclusive de l'un des phosphates ; il est très-probable qu'ils existent tous deux, l'un à côté de l'autre. (V. § 96, p. 256.) Les cendres du sang des herbivores sont plus pauvres en phosphates alcalins que celles du sang des carnivores. Il importe toutefois de remarquer que tout l'acide phosphorique trouvé dans ces cendres n'était pas combiné aux métaux alcalins dans le sang vivant. Le sang des herbivores et celui des carnivores renferment en effet une substance très-complexe, la lécithine (V. ce mot), dont la décomposition donne, entre autres produits, de l'acide phosphorique.

Le phosphate de sodium bimétallique (PhO^4HNa^2) est employé en médecine à titre de purgatif salin. Son goût peu prononcé et son action, plus douce que celle du sulfate de sodium, le font quelquefois préférer à ce dernier sel. On l'a aussi administré, à petites doses, dans le but d'augmenter la quantité de phosphates dans l'économie.

b. Propriétés. — On connaît trois phosphates de sodium dont la composition est représentée par les formules : PhO^4H^2Na, PhO^4HNa^2 et PhO^4Na^3. (V. § 52, p. 169.) Le premier de ces sels est acide aux papiers réactifs ; les deux derniers bleuissent le papier de tournesol rougi par les acides.

Le *phosphate disodique,* encore désigné à tort sous le nom de *phosphate neutre de sodium* (V. § 56, p. 177), est le plus important des trois phosphates mentionnés ci-dessus ; c'est celui que l'on emploie en médecine. Ce sel cristallise en prismes blancs, renfermant quatre molécules d'eau de cristallisation. Il est efflorescent et soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe, il perd son eau de cristallisation à 100° et se transforme en pyrophosphate de sodium au rouge. (V. § 55, p. 174.)

c. Physiologie. 1° Origine. — Les phosphates alcalins se trouvent en petite quantité dans les végétaux et pénètrent par conséquent dans l'économie des herbivores et par suite dans celle des carnivores.

2° État. — Les phosphates alcalins sont évidemment en solution dans les liquides de l'organisme. Le phosphate di-

Digitized by Google

sodique est le plus répandu. Toutefois, comme on trouve des phosphates dans les liquides acides (suc gastrique, urines), on doit admettre la présence de phosphate monosodique (PhO^4H^2Na) dans ces liquides.

3° Élimination. — Les phosphates alcalins sont éliminés par les urines. Les fèces renferment également des phosphates, mais surtout des phosphates alcalino-terreux (phosphates de calcium, de magnésium). Ces phosphates terreux, étant facilement solubles dans les liqueurs acides, se trouvent également en dissolution dans l'urine des carnivores et des omnivores.

§ 101. — Carbonates de sodium.

a. État naturel ; emploi en médecine. — On trouve du carbonate de sodium dans les cendres des différents organes des animaux. Ce sel provient surtout, dans ce cas, de la calcination de sels de sodium à acides organiques. Il semble hors de doute qu'il existe aussi du carbonate de sodium tout formé dans différents liquides de l'économie, notamment dans le plasma sanguin, quoique l'on ne soit pas parvenu à isoler ce sel de ces liquides.

Le carbonate de sodium neutre (CO^3Na^2) n'est guère employé en médecine qu'à l'extérieur. C'est un irritant moins énergique que le carbonate de potassium.

Le carbonate acide de sodium (CO^3HNa), appelé encore *bicarbonate de soude,* est au contraire d'un usage très-fréquent comme antiacide.

b. Préparation et impuretés. — Le carbonate neutre de sodium se retirait autrefois des cendres des végétaux qui croissent sur le bord de la mer. Aujourd'hui, on le prépare artificiellement dans l'industrie par le procédé de Leblanc, procédé qui consiste à calciner un mélange de carbonate de calcium, de sulfate de sodium et de charbon. (V. § 80, p. 228.) Le carbonate de sodium du commerce est ordinairement souillé par du sulfate de sodium et par du chlorure de sodium. On le purifie par cristallisation. On obtient aussi du carbonate de sodium très-pur en soumettant à l'action de la chaleur le carbonate acide de sodium.

Le carbonate acide de sodium est ordinairement très-pur. On l'obtient en effet en faisant passer de l'anhydride carbo-

Digitized by Google

nique sur des cristaux humides de carbonate neutre. Celui-ci cristallise avec 10 molécules d'eau, tandis que le carbonate acide de sodium est anhydre. Il y a donc mise en liberté de beaucoup d'eau qui s'écoule en entraînant les impuretés que renfermait le carbonate neutre de sodium. Mais le carbonate acide de sodium renferme souvent du carbonate neutre non encore transformé. On constate la présence du carbonate neutre à l'aide du sulfate de magnésium, qui donne un précipité blanc dans la solution du carbonate neutre. (V. § 80, p. 230.) On peut déterminer la quantité de carbonate neutre qui souille un carbonate acide, en mesurant le volume d'anhydride carbonique que dégage, sous l'influence de la chaleur, un poids donné du carbonate acide. Ce sel perd, en effet, sous l'influence de la chaleur, la moitié de son anhydride carbonique. Cinq grammes de carbonate acide pur fournissent $0^{lit},65$ d'anhydride carbonique. L'opération se fait dans un ballon communiquant par un tube recourbé avec une éprouvette graduée remplie de mercure.

c. Propriétés. — Le carbonate *neutre* de sodium est un sel blanc ; sa saveur est caustique. Il cristallise en prismes rhomboïdaux avec 10 molécules d'eau de cristallisation. Ces cristaux sont transparents ; ils s'effleurissent à l'air. Lorsqu'on les chauffe, ils subissent d'abord la fusion aqueuse, puis la fusion ignée. Le carbonate de sodium est insoluble dans l'alcool, mais il est très-soluble dans l'eau. Son maximum de solubilité est à 38°.

Le *carbonate acide* de sodium est un sel blanc qui cristallise en prismes anhydres. Sa saveur est salée et alcaline. Il est soluble dans l'eau, mais beaucoup moins que le carbonate neutre. Il faut 10 parties d'eau pour dissoudre une partie de carbonate acide de sodium. Par l'ébullition de sa dissolution, le carbonate acide de sodium perd de l'anhydride carbonique et se transforme en carbonate neutre. Sa solution bleuit le papier de tournesol rougi par les acides.

d. Physiologie. 1° Origine. — Le carbonate de sodium qui existe dans le corps de l'homme et des animaux, n'y pénètre qu'en partie par les aliments et les boissons. Une autre partie se forme dans l'économie par suite de la combustion de sels de sodium à acides organiques qui se trouvent dans les aliments ou qui se forment dans l'organisme. On sait depuis longtemps qu'après l'ingestion de fruits tels

Digitized by Google

que cerises, fraises, pommes, etc., l'urine de l'homme, ordinairement acide, devient alcaline et renferme des carbonates de sodium ou de potassium. Ces fruits renferment, en effet, des sels alcalins, des acides citrique, malique, tartrique, et l'expérience directe a démontré la transformation des sels de ces acides en carbonates alcalins dans l'organisme. D'autre part, c'est précisément le sang et les urines des herbivores qui sont surtout riches en carbonates alcalins ; le sang des carnivores doit son alcalinité principalement, et peut-être exclusivement, au phosphate de sodium.

2° État. — Le sang paraît plutôt tenir en dissolution du carbonate acide de sodium que du carbonate neutre.

3° Élimination. — Le carbonate de sodium qui a pénétré ou qui s'est formé dans l'économie, en est éliminé par les urines. Il est probable qu'une partie aussi de ce carbonate de sodium est décomposée dans l'organisme, sous l'influence d'acides libres qui pénètrent avec les aliments dans le tube digestif. Ces acides fixent le métal et mettent l'anhydride carbonique en liberté. Celui-ci est alors éliminé avec les gaz de l'intestin ou avec ceux de l'expiration.

4° Rôle physiologique. — Le rôle du carbonate de sodium dans l'économie est important. On sait que les sucs qui baignent nos tissus sont alcalins. Cette alcalinité, qui est due, en partie du moins, au carbonate de sodium, a une influence considérable sur les oxydations qui ont lieu dans l'intimité des tissus. On sait, en effet, qu'un grand nombre de matières organiques s'oxydent plus ou moins rapidement en présence de substances alcalines, alors que ces matières pures ne sont pas altérées par l'oxygène. Ainsi, par exemple, les acides gallique et pyrogallique sont rapidement oxydés en solutions alcalines par l'oxygène de l'air et ne s'altèrent au contraire que très-lentement lorsqu'ils sont purs. (V. ces mots.) La glucose, la glycérine, l'alcool et beaucoup d'autres substances sont ainsi rapidement détruites par oxydation en liqueurs alcalines. Le carbonate de sodium favorise donc l'oxydation des matières destinées à être brûlées. En outre, il neutralise les acides libres que l'alimentation introduit dans l'organisme. Enfin, il faut attribuer aux carbonates alcalins une influence considérable sur le maintien en dissolution de l'albumine dans les liquides de l'économie.

Digitized by Google

§ 102. — Sels de sodium en général.

a. Le sodium est très-répandu dans l'économie. On le trouve surtout à l'état de chlorure et de phosphate de sodium. Le sulfate de sodium est également disséminé dans tout l'organisme, mais en faible quantité. Enfin la bile de l'homme renferme deux sels de sodium à acides organiques, le glycocholate et le taurocholate de sodium. Sauf les exceptions citées au § 94, les sels de sodium sont, en général, plus abondamment répandus que les sels de potassium dans les différentes parties de l'économie.

b. Un petit nombre seulement de sels de sodium a été décrit d'une façon spéciale. L'histoire de la plupart des sels de ce métal se confond, en effet, avec celle des sels de potassium correspondants.

Le *bromure de sodium* (V. § 89, p. 244) est sédatif comme le bromure de potassium. Il semble être mieux toléré que ce dernier sel, à doses élevées.

L'*hydrate de sodium* (NaOH) [V. § 90, p. 247] est entièrement comparable à la potasse. On distingue, comme pour la potasse, la soude à la chaux et la soude à l'alcool.

Les *sulfite et hyposulfite de sodium* ont déjà été décrits. (V. § 34, p. 124.)

L'*hypophosphite de sodium* a été préconisé dans le traitement de la phthisie. On l'obtient en précipitant l'hypophosphite de calcium ou l'hypophosphite de baryum par du carbonate de sodium ou du sulfate de sodium. (V. § 53. p. 171.) C'est un sel cristallisable, soluble dans l'eau.

c. Caractères des sels de sodium. — Les sels de sodium sont presque tous solubles dans l'eau. Leurs caractères sont surtout négatifs :

1° *Les sels de sodium ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, par le sulfure ammonique et par les carbonates alcalins.* Ils font en effet partie des métaux de la 5e section. (V. § 30, p. 118.)

2° *Le chlorure de platine, l'acide tartrique, l'acide perchlorique et l'acide hydrofluosilicique ne les précipitent pas.* (Car. dist. d'avec les sels de potassium.) [V. § 94, p. 252.]

3° *Le pyro-antimoniate acide de potassium* (V. § 69, p. 204) *précipite les sels de sodium en blanc.*

4° *Ces sels communiquent à la flamme une couleur jaune intense.*

Digitized by Google

§ 103. — LITHIUM.

Découvert en 1807 par Arfvedson. — *Poids atomique* : 7.

Le lithium est un métal peu important. On trouve des sels de lithium dans un grand nombre d'eaux minérales et dans les cendres de certains végétaux. On a également constaté la présence de sels de lithium dans les cendres du sang et des muscles.

Quelques sels de lithium ont été employés en médecine.

a. Le *carbonate de lithium* est préconisé contre la gravelle et la goutte. Il dissout en effet de notables quantités d'acide urique.

On prépare le carbonate de lithium en précipitant, à l'aide d'un carbonate alcalin, une solution d'un sel de lithium. Le carbonate de lithium, peu soluble, se précipite.

On purifie ce sel en le dissolvant dans de l'eau chargée d'anhydride carbonique et abandonnant la solution à l'air. Le carbonate de lithium se précipite à l'état cristallin au fur et à mesure que la solution perd son anhydride carbonique.

Le carbonate de lithium est un sel blanc, cristallisable, peu soluble dans l'eau. Un litre d'eau ne dissout que 12 grammes environ de carbonate de lithium. Comme on le voit, ce sel est beaucoup moins soluble que les carbonates alcalins. Mais le carbonate acide de lithium est au contraire plus soluble dans l'eau que les carbonates acides de potassium et de sodium.

b. Le *bromure de lithium* a été prescrit pour remplacer le bromure de potassium comme sédatif. Il aurait sur le bromure de potassium certains avantages.

Les sels de lithium ne sont pas, en effet, aussi toxiques que les sels de potassium ; on peut donc administrer du brome sous forme de bromure de lithium à doses élevées.

On prépare le bromure de lithium en traitant le bromure de baryum par du sulfate de lithium. Il se forme par double décomposition du sulfate de baryum insoluble et du bromure de lithium, qui reste en dissolution :

$$Br^2Ba + SO^4Li^2 = 2\,BrLi + SO^4Ba.$$

Les sels de lithium colorent les flammes en rouge pourpre.

Digitized by Google

§ 104. — AMMONIUM.

AzH^4.

Corps composé jouant le rôle de métal. La théorie de l'ammonium est due à Ampère et à Berzélius. — *Poids moléculaire* : 17.

Théorie de l'ammonium. — Nous avons vu (§ 40, p. 141) que le gaz ammoniac s'unit directement aux acides et que les corps ainsi formés sont de véritables sels, comparables aux sels de potassium et de sodium avec lesquels ils présentent de nombreux cas d'isomorphisme. L'acide chlorhydrique, par exemple, s'unit au gaz ammoniac et le composé qui résulte de cette combinaison renferme les éléments de l'acide chlorhydrique et ceux du gaz ammoniac. On peut le formuler : $AzH^3 . HCl$. De même, l'acide sulfurique et le gaz ammoniac s'unissent entre eux et forment une combinaison : $SO^4H^2 . 2AzH^3$. Les corps ainsi formés sont absolument comparables aux sels de potassium et, comme ces derniers, obéissent aux lois de Berthollet relatives à l'action des acides, des bases et des sels sur les sels.

Les formules $AzH^3 . HCl$ et $SO^4H^2 . 2AzH^3$ ne font pas ressortir cette analogie avec les sels de potassium. Si, au contraire, on admet l'existence d'un groupement AzH^4 monoatomique, fonctionnant comme un métal, les sels de ce métal composé, auquel on donne le nom d'*ammonium*, deviennent comparables aux sels de potassium.

$\underbrace{K-Cl}$	$\underbrace{(AzH^4)'-Cl}$
Chlorure de potassium.	Chlorure d'ammonium.
$\underbrace{K^2=SO^4}$	$\underbrace{(AzH^4)'^2=SO^4}$
Sulfate de potassium.	Sulfate d'ammonium.

Cette *théorie de l'ammonium* est basée sur les faits suivants :

1° Les sels d'ammonium ressemblent complétement aux sels de potassium et de sodium, avec lesquels ils sont isomorphes.

2° L'ammonium, radical monoatomique composé, passe par double décomposition, comme le potassium et le so-

Digitized by Google

dium, radicaux monoatomiques simples, d'une molécule dans une autre. Ex. :

$$(AzH^4)'Cl + AzO^3Ag = AgCl + AzO^3(AzH^4)'.$$

3° Lorsqu'on fait agir sur un sel métallique un courant électrique, le métal du sel se porte au pôle négatif. (V. § 6, p. 22.) Le radical AzH^4 se rend, comme les métaux, au pôle négatif, lorsqu'on soumet à l'électrolyse un sel d'ammonium. Seulement ce radical, étant instable, se décompose immédiatement en ammoniaque et en hydrogène:

$$2\,AzH^4 = 2\,AzH^3 + H^2.$$

4° On a pu préparer une combinaison de l'ammonium avec le mercure, en soumettant à l'électrolyse une solution concentrée de chlorure d'ammonium et faisant plonger le pôle négatif de la pile dans un globule de mercure et le pôle positif en platine dans le liquide. L'ammonium se rend au pôle négatif, s'unit au mercure, que l'on voit se gonfler, devenir épais et former une masse butyreuse.

On obtient encore cet *ammoniure de mercure,* en traitant une solution concentrée de chlorure d'ammonium par de l'amalgame de potassium ou de sodium. Le métal alcalin fixe le chlore, et l'ammonium, mis en liberté, s'unit au mercure d'après l'équation :

$$2\,AzH^4Cl + HgNa^2 = 2\,NaCl + (AzH^4)^2Hg.$$

Le mercure est toujours en grand excès par rapport à l'amalgame d'ammonium. Celui-ci est, du reste, instable et se décompose rapidement en mercure, ammoniaque et hydrogène.

5° L'hydrate d'ammonium $(AzH^4)'\,OH$, correspondant à l'hydrate de potassium KOH, n'est pas connu. Mais on connaît des hydrates d'ammonium composés, dans lesquels ces atomes d'hydrogène de l'ammonium sont remplacés par des radicaux alcooliques. (V. *Amines.*) Tel est, par exemple, l'hydrate d'ammonium tétra-éthylé $Az(C^2H^5)^4OH$, qui représente de l'hydrate d'ammonium dans lequel les quatre atomes d'hydrogène sont remplacés par de l'éthyle $(C^2H^5)'$. On admet l'existence de l'hydrate d'ammonium $(AzH^4)'\,OH$, dans la dissolution aqueuse du gaz ammoniac.

Digitized by Google

§ 105. — Chlorure d'ammonium.

AzH^4Cl.

a. État naturel; emploi en médecine. — On sait (V. § 40, p. 137) qu'on trouve des composés ammoniacaux dans le suc des plantes, dans les liquides de l'économie et qu'on extrayait autrefois le chlorure d'ammonium, par sublimation, de la fiente de chameau.

Si l'existence de sels ammoniacaux dans l'économie n'est pas douteuse, il est du moins très-difficile de savoir, d'une manière précise, quels sont ces sels. Le chlorure d'ammonium ne paraît avoir été bien constaté que dans le suc gastrique du mouton et du chien. Wiederhold prétend avoir observé aussi l'existence de ce corps dans les produits de l'expiration.

Le chlorure d'ammonium est employé en médecine comme stimulant.

b. Propriétés. — Le chlorure d'ammonium (V. § 40, p. 138), purifié par sublimation ou par cristallisation, est un corps blanc qui cristallise en petits octaèdres ou en cubes qui se groupent en feuilles de fougère. Sa saveur est fortement salée, piquante et amère. Sous l'influence de la chaleur, il se volatilise sans fondre. En se volatilisant, il subit la dissociation, c'est-à-dire qu'il se dédouble en deux molécules, l'une d'ammoniaque; l'autre d'acide chlorhydrique, d'après la formule :

$$(AzH^4)'Cl = AzH^3 + HCl.$$

L'acide chlorhydrique et le gaz ammoniac régénèrent le chlorure ammonique par le refroidissement. Il en résulte que ce sel paraît se volatiliser sans décomposition.

Le chlorure d'ammonium est soluble dans l'eau et presque complétement insoluble dans l'alcool absolu.

§ 106. — Carbonates d'ammonium.

a. Emploi en médecine. — Le sesquicarbonate d'ammonium (V. plus bas) est employé à l'intérieur à titre de stimulant et de diaphorétique. Appliqué sur la peau, ce sel agit comme rubéfiant et détermine même la vésication.

Digitized by Google

Le *sel volatil anglais* est un mélange de carbonate de potassium et de chlorure d'ammonium. Ce mélange des deux sels secs dégage lentement du carbonate d'ammonium.

On a vu (§ 40, p. 138) que la distillation sèche de la corne de cerf donne naissance à du carbonate d'ammonium impur, connu en pharmacie sous le nom de *sel volatil de corne de cerf.*

b. Propriétés. — Le carbonate neutre d'ammonium, $CO^3 (AzH^4)^2$, n'est pas connu à l'état solide ; il n'existe qu'en solution.

Le carbonate d'ammonium des pharmacies est une combinaison moléculaire (V. § 24, p. 95) de carbonate neutre et de carbonate acide d'ammonium cristallisant avec deux molécules d'eau de cristallisation. Il est connu sous le nom de *sesquicarbonate d'ammonium* et a pour formule : $CO^3 (AzH^4)^2$, $2 [CO^3 (AzH^4) H] + 2H^2O$. On connaît de même un sesquicarbonate de sodium: $CO^3 Na^2$, $2 (CO^3NaH) + 3H^2O$. Ce sel, dont le mode de préparation a été indiqué (V. § 80, p. 228), a l'aspect d'une masse blanche. Il cristallise en prismes rhomboïdaux et se dissout dans l'eau. Sa saveur est piquante et il possède une odeur ammoniacale très-forte. En effet, il s'altère à l'air, dégage de l'ammoniaque et se convertit en carbonate acide d'ammonium : $CO^3 (AzH^4) H$.

Ce dernier sel est le plus stable des trois carbonates d'ammonium. Il est inaltérable à l'air, tandis que le carbonate neutre et le sesquicarbonate se transforment facilement en carbonate acide d'ammonium.

§ 107. — Sels ammoniacaux en général.

Les sels ammoniacaux sont presque tous solubles et ressemblent aux sels de sodium et de potassium. Ils sont tous volatils avec ou sans décomposition.

Le *sulfure d'ammonium* est très-employé dans les laboratoires comme réactif. (V. § 30, p. 118.) On le prépare en saturant de gaz hydrogène sulfuré une solution de gaz ammoniac et ajoutant au produit obtenu un volume d'ammoniaque égal au volume de ce corps, qui a été saturé par l'acide sulfhydrique.

Le sulfure d'ammonium, désigné dans les laboratoires sous le nom de sulfhydrate d'ammonium, se polysulfurise

Digitized by Google

rapidement à l'air et se colore alors en jaune. Il est volatil et très-vénéneux. C'est à ce corps que les émanations des fosses d'aisances doivent d'être dangereuses à respirer.

L'*azotate d'ammonium* produit un grand froid en se dissolvant dans l'eau (V. § 24, p. 93). On le nomme quelquefois *sel réfrigérant*. La chaleur le décompose en eau et en protoxyde d'azote. (V. § 42, p. 143.)

L'*iodure d'ammonium* est quelquefois employé comme les iodures de potassium et de sodium. Il est très-actif. On le prépare en décomposant l'iodure ferreux par du carbonate d'ammonium (V. § 88, p. 242). Il cristallise en cubes déliquescents et facilement décomposables. Sa saveur est désagréable.

Caractères des sels d'ammonium. — 1° *L'hydrogène sulfuré, le sulfure ammonique et le carbonate de sodium ne précipitent pas les sels d'ammonium* (5e section).

2° *Le chlorure de platine détermine dans les sels d'ammonium, comme dans les sels de potassium, un précipité jaune.* Ce précipité est un chlorure double de platine et d'ammonium, semblable au chlorure double de platine et de potassium. On le désigne sous le nom de *chloroplatinate d'ammonium*. Sous l'influence de la chaleur, ce corps se décompose et ne laisse qu'un résidu de platine. On se sert de cette propriété du chloroplatinate d'ammonium pour doser l'ammonium.

3° *Le tartrate acide de sodium ou l'acide tartrique et le sulfate d'alumine précipitent les sels d'ammonium en blanc,* de même qu'ils précipitent les sels de potassium. (V. § 94, p. 252.)

4° *Chauffés avec une base, potasse ou chaux éteinte, les sels ammoniacaux dégagent de l'ammoniaque.* (V. § 40, p. 137.) Ce caractère des sels ammoniacaux permet de les distinguer facilement des sels de potassium.

5° *Enfin, les sels d'ammonium précipitent en brun le réactif de Nessler.* (V. § 40, p. 141.)

§ 108. — ARGENT.

Poids atomique : 108. — *Poids moléculaire :* 216.

a. Préparation. — L'argent existe à l'état natif ; mais il est rare à cet état et c'est surtout du sulfure d'argent que l'on extrait ce métal. On convertit l'argent en chlorure, par

Digitized by Google

des procédés qu'il serait trop long de décrire, et on décompose le chlorure d'argent par le fer ou par le mercure. Dans le dernier cas, l'argent, mis en liberté, forme avec le mercure en excès un amalgame dont on retire l'argent en chassant le mercure à l'aide de la chaleur. Dans le premier cas, on agite la masse avec du mercure qui s'empare de l'argent mis en liberté par le fer et forme avec lui un amalgame dont on extrait l'argent, comme il a été dit plus haut.

L'argent du commerce est presque toujours impur. L'argent de monnaie ou d'orfévrerie est toujours allié à du cuivre. On purifie cet argent en le dissolvant dans l'acide azotique, précipitant la dissolution par l'acide chlorhydrique et réduisant le précipité de chlorure d'argent lavé et desséché en le fondant avec du carbonate de sodium (Codex):

$$4\,AgCl + 2\,CO^3Na^2 = 4\,NaCl + 2\,CO^2 + O^2 + 2\,Ag^2.$$

b. Propriétés. 1° Physiques. — L'argent est un métal blanc, inodore, insipide, susceptible d'un beau poli. Il est très-malléable, ductile et tenace. Sa densité est de 10,47. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion à la température de 1000° environ. L'argent fondu possède la propriété de dissoudre l'oxygène ; par le refroidissement lent, il cristallise en octaèdres.

La dureté de l'argent est très-faible. Aussi dans les arts on l'allie au cuivre, qui communique à l'argent une dureté plus grande.

Les quantités de cuivre qui peuvent être ajoutées à l'argent pour qu'il puisse être travaillé, sont fixées par la loi.

2° Chimiques. — L'argent est inaltérable à l'air, même au rouge.

L'acide sulfurique n'attaque l'argent que lorsqu'il est concentré et sous l'influence de la chaleur. Il se forme du sulfate d'argent et il se dégage de l'anhydride sulfureux. L'acide chlorhydrique aussi n'est décomposé que difficilement par l'argent. L'acide azotique, au contraire, est décomposé déjà à froid par l'argent, avec production d'azotate d'argent et dégagement de vapeurs rutilantes.

Sous l'influence de l'acide sulfhydrique, l'argent noircit en se recouvrant d'une pellicule de sulfure d'argent.

Digitized by Google

§ 109. — Azotate d'argent.

$AzO^3.Ag$.

a. Emploi en médecine. — L'azotate d'argent fondu constitue, sous le nom de *pierre infernale,* un caustique des plus usuels et des plus commodes. On utilise surtout, en médecine, son action topique. On l'a administré à l'intérieur, en solution, dans le but de le faire agir sur la muqueuse gastro-intestinale ; on le prescrit *en injection* dans la leucorrhée et la blennorrhagie, *en collyre* dans les ophthalmies conjonctivales.

L'azotate d'argent a été également employé contre l'épilepsie. Les résultats obtenus sont très-douteux.

b. Préparation. — On prépare l'azotate d'argent en dissolvant de l'argent pur dans de l'acide azotique et faisant cristalliser.

On peut aussi se servir de l'argent monnayé. Celui-ci renferme toujours du cuivre. On obtient donc, en le dissolvant dans l'acide azotique, un mélange d'azotates d'argent et de cuivre. On évapore à siccité et on chauffe le résidu de manière à le fondre. L'azotate de cuivre se décompose et laisse un résidu d'oxyde de cuivre, tandis que l'azotate d'argent reste inaltéré. Après avoir maintenu, pendant quelques instants, le mélange en fusion, on reprend par l'eau, qui dissout l'azotate d'argent ; on filtre pour séparer l'oxyde de cuivre insoluble et on fait cristalliser.

c. Impuretés. — L'azotate d'argent est souvent *acide,* lorsqu'on l'a fait cristalliser d'une solution renfermant un excès d'acide azotique, qui favorise la cristallisation. On reconnaît la présence d'acide azotique dans l'azotate d'argent, en le dissolvant dans l'eau. La solution rougit le papier de tournesol.

Il reste aussi quelquefois de l'*azotate de cuivre* dans l'azotate d'argent. La solution bleuit alors sous l'influence d'un excès d'ammoniaque. (V. *Cuivre.*)

Enfin, on ajoute quelquefois par fraude de l'*azotate de potassium* à l'azotate d'argent. On constate la présence de l'azotate de potassium en chauffant fortement, dans un creuset de porcelaine, une petite quantité de l'azotate d'argent suspect. Le résidu, repris par l'eau, est alcalin si

Digitized by Google

l'azotate d'argent renfermait de l'azotate de potassium. (V. § 47, p. 153.)

d. Propriétés. 1° Physiques. — L'azotate d'argent est un sel blanc, à saveur métallique, amère et styptique. Il cris-

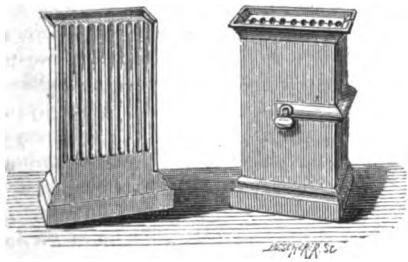


Fig. 31. — Lingotière.

tallise en lames rhomboïdales transparentes, anhydres. Il est très-soluble dans l'eau. Sa solution est neutre au papier de tournesol.

Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion au rouge sombre. Il peut alors être coulé dans une lingotière (V. *fig.* 31) en petits cylindres. C'est sous cette forme que l'azotate d'argent est employé, en chirurgie, sous le nom de pierre infernale.

2° Chimiques. — Chauffé plus fortement, l'azotate d'argent est décomposé et laisse un résidu d'argent métallique. Aussi la pierre infernale est-elle souvent colorée en noir. Les matières organiques décomposent également l'azotate d'argent en donnant de l'argent métallique. Il y a en même temps mise en liberté d'oxygène et formation d'acide azotique dont l'action est caustique. Aussi l'azotate d'argent noircit-il la peau et sert-il à teindre les cheveux.

e. Action sur l'économie. — Lorsqu'il a été administré à l'intérieur pendant longtemps, les téguments externes prennent eux-mêmes une teinte olivâtre. Ce fait met hors de doute l'absorption de petites quantités d'azotate d'argent. Toutefois des fragments très-volumineux de pierre infernale ont pu traverser l'économie sans causer d'accidents graves. Le nitrate d'argent rencontre, en effet, dans l'économie des chlorures et des matières albuminoïdes qui forment avec lui des composés insolubles ou difficilement solubles à la faveur

Digitized by Google

des chlorures alcalins. Les bases alcalines dissolvent également avec lenteur l'albuminate d'argent. Les eschares produites par l'azotate d'argent sont peu profondes, pour la même raison. Elles protégent elles-mêmes les parties sous-jacentes contre l'action de l'azotate d'argent. Les solutions d'azotate d'argent sont plus redoutables. Elles agissent sur une étendue plus grande et peuvent occasionner des accidents graves.

Il faudrait, dans un semblable cas, administrer, comme contre-poison, du chlorure de sodium qui déterminerait la précipitation de chlorure d'argent. On débarrasserait l'estomac et l'intestin du chlorure d'argent en provoquant les vomissements et en administrant des purgatifs.

L'azotate d'argent, ingéré pendant un certain temps, a été retrouvé dans presque toutes les parties du corps, mais surtout, d'après Orfila, dans le foie.

§ 110. — Sels d'argent en général.

Les sels d'argent sont incolores quand l'acide, dont les éléments entrent dans la composition du sel, est lui-même incolore. Ils noircissent généralement à la lumière. C'est sur ce fait qu'est basée la photographie. Quand ces sels sont solubles, leur saveur est métallique et styptique.

Caractères des sels d'argent. — 1° *L'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins produisent dans la dissolution des sels d'argent un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent.* (V. § 12, p. 51.)

Le chlorure d'argent ($AgCl$) peut cristalliser, par évaporation de sa dissolution ammoniacale, en octaèdres réguliers. Il est insoluble dans l'eau, dans l'acide azotique ; mais il se dissout dans l'ammoniaque, dans le cyanure de potassium et dans l'hyposulfite de sodium. Le chlorure d'argent est très-rapidement décomposé par les rayons chimiques du spectre. Aux rayons directs du soleil, ce sel devient immédiatement violet. Il se conserve sans altération dans l'obscurité et dans les lumières jaune et rouge. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et par le refroidissement prend l'aspect de la corne (*argent corné*).

Lorsqu'on le fait fondre avec du carbonate de potassium, il se réduit et donne de l'argent métallique. (V. § 108, p. 271.)

Digitized by Google

2° *L'hydrogène sulfuré et le sulfure ammonique précipitent en noir les sels d'argent.* (V. § 30, p. 118.) Le précipité est du sulfure d'argent (Ag^2S). Il est insoluble dans le sulfure ammonique.

3° *La potasse et la soude précipitent les sels d'argent en brun.* Le précipité est de l'hydrate d'argent ($AgOH$), qui est peu stable et se transforme rapidement en oxyde d'argent (Ag^2O) en perdant de l'eau. L'oxyde d'argent est très-facilement décomposé par la chaleur en oxygène et en argent métallique. Lorsqu'on le fait digérer avec de l'ammoniaque pendant quelques heures, on obtient une poudre noire qui, desséchée, détone avec violence sous l'influence du frottement. La composition du corps ainsi obtenu n'est pas connue d'une façon certaine.

4° *L'ammoniaque donne dans les sels d'argent le même précipité brun ; un excès de réactif redissout le précipité.*

5° *Le bromure et l'iodure de potassium précipitent les sels d'argent en blanc jaunâtre.* Le bromure d'argent ($AgBr$) et l'iodure d'argent (AgI) ainsi formés sont insolubles dans l'eau. L'ammoniaque dissout le bromure d'argent, mais moins facilement que le chlorure. Quant à l'iodure d'argent, il est insoluble dans l'ammoniaque. (V. § 20, p. 72.)

6° *Les phosphates solubles donnent dans les sels d'argent un précipité jaune de phosphate d'argent, les arséniates solubles un précipité rouge brique d'arséniate d'argent, et le chromate de potassium un précipité rouge de chromate d'argent.* Ces précipités sont solubles dans les acides et dans l'ammoniaque.

7° *Le fer, le zinc, le cuivre précipitent l'argent de la solution de ces sels.* Les chlorure, bromure et iodure d'argent insolubles sont également réduits, lorsqu'ils sont humides, par ces métaux.

§ 111. — Relation des métaux de la première famille.

Les métaux de cette famille sont tous monoatomiques. Leurs sels sont donc représentés par des formules analogues :

ClK, $ClNa$, $ClLi$, $Cl(AzH^4)$, $ClAg$.

AzO^3K, AzO^3Na, AzO^3Li, $AzO^3(AzH^4)$, AzO^3Ag.

Digitized by Google

De plus, les sels des métaux de la première famille sont, en général, isomorphes.

Au point de vue de l'action sur l'économie des sels de sodium, de potassium et d'argent, il faut remarquer que le pouvoir toxique des dérivés correspondants de ces métaux croît avec le poids atomique du métal. C'est ainsi que les sels de potassium sont plus toxiques que les sels correspondants de sodium.

MÉTAUX DIATOMIQUES. — 2e FAMILLE.

§ 112. — CALCIUM.

Découvert par H. Davy en 1808. — *Poids atomique :* 40.

Le calcium est un métal inusité, d'un jaune paille, décomposant lentement l'eau à froid.

§ 113. — Chlorure de calcium.

$CaCl^2$.

Le chlorure de calcium (§ 12, p. 50) est un sel blanc qui cristallise avec 6 molécules d'eau de cristallisation. Il est déliquescent et abaisse notablement la température de l'eau dans laquelle on le dissout. Soumis à l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation et se dessèche. Il constitue alors une masse poreuse. Chauffé au rouge, il entre en fusion. Le chlorure de calcium desséché et le chlorure de calcium fondu sont employés pour priver d'eau les gaz et les liquides. On ne peut se servir de chlorure de calcium pour dessécher l'ammoniaque, car ce sel jouit de la propriété d'absorber le gaz ammoniac et de former avec lui une combinaison ayant pour composition $CaCl^2 + 8\ AzH^3$.

Digitized by Google

§ 114. — Oxyde de calcium.

CaO.

Synonymie : Chaux.

a. Emploi en médecine. — On se sert en médecine de la *chaux vive* à titre de caustique. Elle entre dans la composition de la poudre de Vienne et du caustique de Filhos. (V. § 90, p. 247.)

L'*eau de chaux* est un *antacide* qu'on prescrit quelquefois à l'intérieur. A l'extérieur, l'eau de chaux est usitée en lotions dans certaines affections de la peau. Le liniment *oléo-calcaire,* composé de 900 parties d'eau de chaux et de 100 parties d'huile d'amandes douces, est employé avec avantage contre les brûlures au premier et au second degré.

L'eau de chaux sert à la préparation de l'eau phagédénique.

b. Préparation. — On prépare la chaux en calcinant au rouge le carbonate de calcium (marbre blanc de préférence). (V. § 80, p. 230.)

$$CO^2Ca = CaO + CO^2.$$

c. Propriétés. — La chaux est blanche, tendre et infusible aux plus hautes températures. En présence de l'eau, la chaux se transforme en un hydrate (CaO^2H^2), avec dégagement d'une grande quantité de chaleur.

La chaux, en s'hydratant, augmente de volume et se réduit en poussière. Elle prend alors le nom de *chaux éteinte.* La chaux est peu soluble dans l'eau et sa solubilité est moindre à chaud qu'à froid. 1000 parties d'eau dissolvent 1,30 partie de chaux à 15° et 0,79 seulement à 100°.

L'*eau de chaux médicinale* se prépare en agitant de la chaux éteinte avec 40 fois son poids d'eau. On laisse reposer le liquide, on le décante et on le rejette. Cette opération a pour but d'enlever la potasse que peut contenir la chaux. Cette potasse provient des impuretés que renferment certains carbonates de calcium. Puis on verse sur la chaux ainsi lavée 100 fois au moins son poids d'eau distillée. On laisse au contact pendant quelques heures, en ayant soin d'agiter de temps à autre, et on abandonne au repos. La

Digitized by Google

liqueur éclaircie et décantée est l'eau de chaux médicinale (Codex) [1].

Le *lait de chaux* est une bouillie de chaux délayée dans l'eau.

L'eau de chaux a une réaction alcaline. Elle absorbe rapidement l'anhydride carbonique et donne naissance à du carbonate de calcium. Cette propriété de la chaux éteinte, d'absorber peu à peu l'anhydride carbonique de l'air et de se transformer en carbonate de calcium dur et adhérent aux surfaces sur lesquelles il est déposé, est utilisée en industrie pour la fabrication des mortiers.

Les carbonates de calcium qui renferment de l'argile (silicate d'alumine) donnent par la calcination une chaux renfermant du silicate et de l'aluminate de calcium, sels qui, en s'hydratant, deviennent très-durs. Aussi, ces chaux sont-elles employées pour la fabrication des *chaux hydrauliques* et des *ciments* qui font prise avec l'eau.

§ 115. — Sulfure de calcium.

CaS.

Le sulfure de calcium pur se prépare en chauffant du sulfate de calcium avec du charbon (V. § 30, p. 116). Ce sel est blanc, amorphe, à réaction alcaline. L'eau bouillante le décompose. Il se forme de l'hydrate et du sulfhydrate de calcium : CaS^2H^2.

On connaît plusieurs polysulfures de calcium. Le Codex mentionne un polysulfure de calcium impur, mélangé d'hyposulfite, qu'on prépare en faisant bouillir de la fleur de soufre avec un lait de chaux (V. § 30, p. 116). On prolonge l'ébullition jusqu'à ce qu'une petite quantité du mélange se prenne en masse par le refroidissement. On coule alors la masse sur un marbre et l'on obtient un produit verdâtre, soluble dans l'eau et connu sous le nom de *foie de soufre calcaire*. Le foie de soufre calcaire est un succédané des sulfures alcalins.

---

[1] On nommait autrefois cette eau de chaux, *eau seconde*.

Digitized by Google

§ 116. — Sulfate de calcium.

SO^4Ca.

Synonymie : Gypse, pierre à plâtre.

On trouve dans la nature du sulfate de calcium hydraté, renfermant deux molécules d'eau de cristallisation ; c'est le *gypse,* qui sert à la fabrication du plâtre.

Le sulfate de calcium hydraté est en cristaux transparents, ayant la forme de fer de lance. Ces cristaux se clivent facilement. Le sulfate de calcium ne se dissout que faiblement dans l'eau. Un litre d'eau dissout environ 2 grammes de ce sel. Lorsqu'on chauffe le gypse, il perd son eau de cristallisation, devient anhydre et se transforme en une masse pulvérulente, blanche, qui constitue le plâtre. Celui-ci, mélangé avec de l'eau, reprend son eau de cristallisation et durcit en augmentant de volume et en formant une masse compacte. Lorsqu'on chauffe trop fortement le gypse, il perd la propriété de se combiner à l'eau. On obtient aussi du sulfate de calcium en traitant une dissolution d'un sel soluble de calcium par un sulfate soluble. Le sulfate de calcium, peu soluble, prend naissance par double décomposition et se précipite sous forme d'une poudre blanche.

§ 117. — Phosphates de calcium.

On connaît trois phosphates de calcium : le phosphate tricalcique $(PhO^4)^2 Ca^3$; le phosphate dicalcique, improprement appelé phosphate neutre $(PhO^4) Ca^2H^2$, et le phosphate monocalcique ou biacide $(PhO^4) CaH^4$.

a. État naturel ; emploi en médecine. — Les phosphates de calcium sont disséminés dans tout l'organisme, quelquefois en quantités très-faibles, d'autres fois en proportions très-considérables. Les dents et les os renferment plus des deux tiers de leur poids de phosphate de calcium. Certaines concrétions, les calculs urinaires, en sont quelquefois presque exclusivement composées. Les matières albuminoïdes, purifiées autant qu'il est possible de le faire, donnent toujours, par l'incinération, des cendres contenant du phosphate de calcium. Le tissu élastique seul semble faire exception.

Digitized by Google

Le phosphate tricalcique se rencontre dans un grand nombre de minéraux et forme souvent des couches assez puissantes. Les *coprolithes* sont des excréments d'animaux fossiles qu'on rencontre quelquefois en quantité considérable dans certains terrains. Ils renferment de 50 à 80 pour 100 de phosphate tricalcique. Enfin, il existe dans certaines eaux potables et dans les plantes.

On emploie en médecine le phosphate tricalcique à titre d'antacide et d'absorbant. Il entre dans la décoction blanche de Sydenham et dans diverses autres poudres absorbantes. Le phosphate tricalcique est encore et surtout employé à titre de reconstituant. Il sert en effet à la réparation du tissu osseux et est indiqué dans le ramollissement des os chez les enfants et les adultes. Dans ce dernier cas, il faut que l'absorption du phosphate ait lieu. Comme antacide et absorbant, le phosphate de calcium est incompatible avec les acides. Lorsqu'au contraire on le prescrit comme reconstituant, l'absorption ne peut avoir lieu qu'à la faveur des acides du suc gastrique, qui dissolvent ce sel.

Il était donc naturel de chercher à administrer une substance soluble, c'est-à-dire à favoriser l'assimilation. On a préconisé l'emploi du phosphate acide de calcium qui est soluble et surtout les dissolutions de phosphate tricalcique dans l'acide lactique (*lacto-phosphate de calcium*) ou dans l'acide chlorhydrique (*chlorhydro-phosphate de calcium*).

b. Préparation. — Pour préparer le phosphate tricalcique, on traite des os calcinés à blanc et pulvérisés par de l'acide chlorhydrique étendu. On dissout ainsi le phosphate de calcium des os et l'on décompose le carbonate de calcium qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se transforme en chlorure de calcium en même temps qu'il se dégage de l'anhydride carbonique. On filtre la liqueur et on y verse de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. L'ammoniaque détermine la précipitation de phosphate tricalcique. On fait bouillir le tout, puis on laisse reposer. Le phosphate de calcium se dépose ; on le lave, on le fait égoutter et sécher. (Codex.)

Fig. 32.
Sédiments de phosphate de calcium.

c. Propriétés. — Le phosphate tricalcique est blanc, amorphe, insoluble dans l'eau. On trouve souvent, parmi les sédiments de l'urine, du phosphate de calcium sous forme

Digitized by Google

de sphérules ou de petits sabliers. (V. *fig.* 32.) Souvent aussi on trouve des sédiments de phosphate de calcium cristallisé.

Les acides le dissolvent facilement. L'anhydride carbonique lui-même enlève au phosphate tricalcique une certaine quantité de calcium, et détermine la formation de phosphate acide de calcium soluble.

$$(PhO^4)^2Ca^3 + 2CO^2 + 2H^2O = 2CO^3Ca + (PhO^4)^2CaH^4.$$

Nous avons vu que les plantes renfermaient du phosphate de calcium. L'assimilation de ce sel par les plantes peut s'expliquer par ce mécanisme ; d'après P. Thénard, les plantes absorberaient, au contraire, du phosphate d'ammonium, et le phosphate de calcium se formerait dans l'économie végétale par double décomposition entre le phosphate ammonique et des sels solubles de calcium. On se sert en industrie du phosphate de calcium comme engrais. On ajoute souvent de l'acide sulfurique à ce sel de manière à mettre l'acide phosphorique en liberté et à faciliter ainsi son assimilation par les plantes. On donne à l'engrais ainsi préparé le nom de *superphosphate de calcium*. Le phosphate tricalcique n'est pas seulement dissous par les acides même les plus faibles, il est encore légèrement soluble dans les dissolutions de sels ammoniacaux, de chlorure de sodium et de gélatine.

d. Physiologie. 1° Origine. — Le phosphate de calcium pénètre dans l'économie avec les aliments, qui en contiennent toujours. Le lait, les plantes, les tissus des animaux laissent par l'incinération des cendres qui renferment du phosphate de calcium. Ce sel ne semble pas toutefois provenir exclusivement de l'extérieur. Il peut se former dans l'économie même. Certains aliments sont, en effet, riches en phosphates alcalins. Ces phosphates pénètrent dans l'économie, où ils rencontrent du carbonate de calcium. Dès lors une double décomposition a lieu, par suite de laquelle du phosphate de calcium et un carbonate alcalin prennent naissance. Ainsi les herbivores, dont la nourriture contient des phosphates alcalins, n'éliminent que fort peu de phosphates par l'urine. Les végétaux renferment, en effet, également des sels de calcium à acides organiques. Ces sels sont transformés dans l'économie en carbonate de calcium. Le carbonate de calcium et les phosphates alcalins subissent, au moins partiellement, la double décomposition, puis-

Digitized by Google

que du phosphate de calcium est fixé, en quantités considérables, dans les parties osseuses de l'animal et que des carbonates alcalins sont éliminés par les urines. Il est important aussi de remarquer que les os des jeunes animaux renferment plus de carbonate de calcium et que peu à peu la proportion de phosphate de calcium y augmente.

On peut encore citer, comme preuve à l'appui de cette décomposition, l'expérience suivante de Liebig : Si l'on dissout un peu de carbonate de calcium dans de l'eau chargée d'anhydride carbonique et qu'on étende la dissolution de beaucoup d'eau, il est facile de constater que la moindre trace de phosphate de sodium, qu'on ajoute à la dissolution de carbonate de calcium, y détermine un trouble permanent de phosphate de calcium.

Enfin, une partie de l'acide phosphorique du phosphate de calcium provient de la combustion ou de la décomposition des substances organiques phosphorées de l'économie, notamment de la lécithine. (V. ce mot.)

2° ÉTAT. — Le phosphate de calcium se trouve, en majeure partie, à l'état solide dans les os, dans les dents et dans certains tissus, sous forme de phosphate tricalcique. $(PhO^4)^2 Ca^3$.

Dans les urines acides, dans le suc gastrique, on trouve du phosphate acide de calcium $(PhO^4)^2 CaH^4$ soluble.

Mais les liquides alcalins de l'économie contiennent aussi du phosphate de calcium. Ce sel ne peut exister dans ces liquides qu'à l'état de dissolution, et l'on sait que les phosphates di et tricalciques sont insolubles dans l'eau. Pour comprendre comment le phosphate tricalcique peut se trouver en dissolution dans les liquides, il faut se rappeler que ce sel est légèrement soluble dans les dissolutions, de chlorure de sodium; que l'anhydride carbonique a la propriété de dissoudre le phosphate de calcium ; enfin, que les matières albuminoïdes renferment toujours du phosphate de calcium; que par conséquent ce sel semble former avec les matières albuminoïdes une combinaison soluble.

3° ÉLIMINATION. — Le phosphate de calcium se trouve à l'état insoluble dans les fèces et est éliminé par les urines, à l'état de phosphate acide de calcium, lorsque les urines sont acides. Les urines alcalines (herbivores) ne renferment que des traces de phosphates terreux qui, le plus souvent, sont en suspension.

Digitized by Google

§ 118. — Carbonate de calcium.

CO^3Ca.

a. État naturel ; emploi en médecine. — Le carbonate de calcium est très-répandu dans la nature. Il s'y trouve à l'état cristallisé et à l'état amorphe. Le carbonate de calcium cristallise dans deux systèmes différents; le *spath d'Islande* est en rhomboèdres, l'*arragonite* est en prismes. Le marbre présente une cassure cristalline. A l'état amorphe, le carbonate de calcium présente un grand nombre de variétés. Les différentes espèces de *marbre,* le *calcaire grossier,* la *craie,* l'*albâtre calcaire* ne sont que des variétés de carbonate de calcium.

Ce sel existe également en dissolution, à la faveur d'un excès d'anhydride carbonique, dans un grand nombre d'eaux. (V. § 24, p. 98.)

Enfin, le carbonate de calcium est extrêmement répandu dans le règne animal. Il entre dans la composition de la

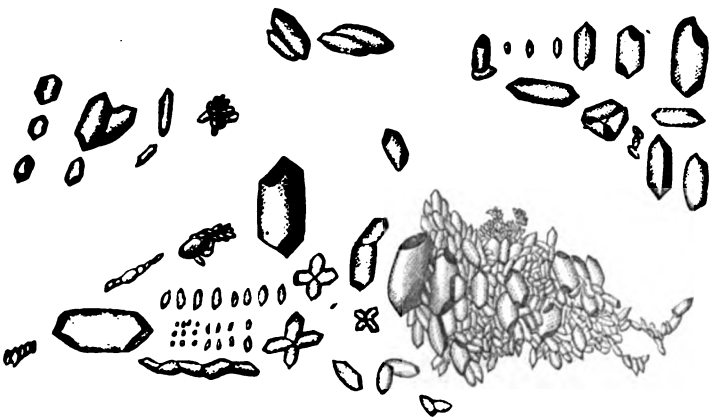


Fig. 33. — Otolithes formés par du carbonate de calcium.

charpente osseuse des animaux vertébrés et constitue au delà des neuf dixièmes des coquilles d'œufs et presque exclusivement les coquilles des mollusques. On le trouve à l'état amorphe dans les organes internes de certains ento-

Digitized by Google

zoaires. Chez l'homme, on l'observe à l'état cristallin dans l'oreille interne, où il forme les concrétions connues sous le nom d'*otolithes*. Les otolithes ont la forme de petites colonnes constituées par des cristaux rhomboédriques. (V. *fig.* 33.) Le carbonate de calcium se rencontre encore dans la salive, dans l'urine alcaline et dans un grand nombre de concrétions pathologiques.

Les plantes renferment également des concrétions formées de carbonate de calcium.

Le carbonate de calcium ingéré en poudre est un absorbant et un antacide qu'on emploie quelquefois en médecine.

b. Propriétés. — Le carbonate de calcium est insoluble et s'obtient facilement par double décomposition. (V. § 80, p. 228.) Il constitue alors une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, mais soluble dans de l'eau chargée d'anhydride carbonique. Soumis à l'action de la chaleur, le carbonate de calcium se décompose en anhydride carbonique et en oxyde de calcium.

c. Physiologie. 1° Origine. — Le carbonate de calcium est tantôt absorbé en nature avec les aliments et les boissons, tantôt formé de toutes pièces par suite de la décomposition dans l'organisme de sels de calcium à acides organiques. (V. § 101, p. 263.)

2° État. — La majeure partie du carbonate de calcium se trouve à l'état de dépôts solides dans l'économie. Une faible quantité de ce sel se trouve en dissolution dans certains liquides de l'organisme. L'anhydride carbonique qui existe dans ces liquides sert d'agent de dissolution.

3° Élimination. — Quant à l'élimination du carbonate de calcium, elle a lieu par les fèces et quelquefois par les urines. Il ne faut pas oublier qu'une partie du carbonate de calcium qui pénètre dans l'économie, subit, au contact des phosphates alcalins, une double décomposition par suite de laquelle prennent naissance du phosphate de calcium et des carbonates alcalins qui sont éliminés par les urines. (V. § 117, p. 281.)

§ 119. — Sels de calcium en général.

Comme on le voit, les sels de calcium jouent dans l'organisme un rôle considérable. Le phosphate et le carbonate de calcium sont destinés à donner de la consistance à cer-

Digitized by Google

tains tissus des animaux supérieurs. Ces deux sels sont de beaucoup les plus importants parmi les sels de calcium. On a encore signalé la présence d'autres sels inorganiques de calcium dans l'économie. Le chlorure de calcium a été signalé par Braconnot dans le suc gastrique ; le fluorure de calcium, d'après Nicklès, existe dans l'émail, dans les os, dans le lait, dans le sang et dans d'autres liquides, mais en quantités très-faibles.

Caractères des sels de calcium. — Les sels de calcium sont incolores. Le chlorure et l'azotate sont solubles dans l'alcool et communiquent à ce corps la propriété de brûler avec une flamme jaune rougeâtre.

1° *L'hydrogène sulfuré et le sulfure ammonique ne précipitent pas les sels de calcium solubles.* (V. § 30, p. 118.)

2° *Ces sels sont précipités par les carbonates alcalins.* (4e section). *Le carbonate d'ammonium mêlé de chlorure les précipite également.* (Caract. dist. d'avec les sels de magnésium.)

3° *La potasse pure précipite les sels de calcium en solution concentrée ; l'ammoniaque ne les précipite pas.*

4° *Les sulfates solubles précipitent les sels de calcium. Le précipité de sulfate de calcium est soluble dans beaucoup d'eau. Le sulfate de calcium ne précipite pas les sels de calcium.* (Caract. dist. d'avec les sels de strontium et de baryum.)

5° *Les oxalates solubles donnent dans les sels de calcium un précipité blanc d'oxalate de calcium soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, insoluble dans l'acide acétique.*

§ 120. — STRONTIUM.

Métal découvert en 1807 par H. Davy. — *Poids atomique :* 87,5.

Le strontium présente les plus grandes analogies avec le baryum. Les sels de strontium sont sans usage et ne se rencontrent pas dans l'organisme.

Le sulfate de strontium (*célestine*) est le principal minerai de strontium. Il sert à la préparation des autres sels de ce métal. Pour cela, on transforme le sulfate en sulfure en le calcinant avec du charbon (V. § 30, p. 116), et on traite la solution du sulfure par l'acide dont on veut le sel. On peut aussi précipiter le sulfure par un carbonate alcalin et

Digitized by Google

préparer les différents sels avec le carbonate de strontium ainsi obtenu.

Caractères des sels de strontium. — Les sels de strontium sont incolores. Ils colorent la flamme en rouge cramoisi. Leurs caractères les rapprochent des sels de calcium.

1° *L'hydrogène sulfuré et le sulfure ammonique ne précipitent pas les sels de strontium solubles.*

2° *Les carbonates alcalins, le carbonate d'ammonium mêlé de chlorure, les précipitent.*

3° *Les sulfates solubles, y compris la solution de sulfate de calcium, précipitent les sels de strontium.* (Caract. dist. d'avec les sels de calcium.) Le sulfate de strontium est en effet moins soluble que le sulfate de calcium.

4° *La dissolution de sulfate de strontium est sans action sur les sels stronziques.* (Caract. dist. d'avec les sels de baryum.)

§ 121. — BARYUM.

Métal découvert en 1807 par H. Davy. — *Étymologie :* βάρυς, pesant. — *Poids atomique :* 137.

Les sels de baryum sont également inusités en médecine et n'existent pas dans l'économie animale.

Le principal minerai de baryum est le sulfate (*spath pesant*), qui sert à la préparation des sels de baryum, de même que le sulfate de strontium est le point de départ pour la préparation des autres sels stronziques. Pour cela, on transforme le sulfate en sulfure en le calcinant avec du charbon, et on traite la solution du sulfure par l'acide dont on veut le sel.

On se sert de l'*azotate* et du *chlorure de baryum,* comme réactifs, dans les laboratoires de chimie. Le *carbonate de baryum* est plus fixe que le carbonate de calcium et ne se décompose qu'aux plus hautes températures.

L'*oxyde de baryum* BaO s'obtient par la décomposition de l'azotate de baryum, qui est plus facile que celle du carbonate. Comme la chaux, l'oxyde de baryum se combine à l'eau pour former un hydrate BaO^2H^2. La combinaison se fait avec un grand dégagement de chaleur. L'hydrate de baryum est plus soluble dans l'eau que l'hydrate de calcium. On se sert également, dans les laboratoires, de l'*eau de baryte.*

Digitized by Google

Chauffé au rouge sombre dans un courant d'air, l'oxyde de baryum absorbe l'oxygène et se transforme en *bioxyde*. (V. § 23, p. 77.) Le bioxyde de baryum sert à préparer l'eau oxygénée. (V. § 25, p. 100.)

Le *sulfate de baryum* est complétement insoluble et s'obtient par précipitation. Il est employé en peinture.

Les sels de baryum possèdent une densité très-forte. Les sels solubles sont très-toxiques. L'action délétère des sels de baryum paraît due à la formation, au milieu des tissus, de sulfate de baryum qui ne trouve pas son dissolvant dans l'organisme. Les sulfates alcalins devront être administrés, comme antidote, dans un cas d'empoisonnement par un composé barytique soluble.

Caractères des sels de baryum. — Les sels de baryum, de même que les sels de strontium et de calcium, sont incolores. Ils colorent la flamme en vert.

Leurs caractères sont les mêmes que ceux des sels de calcium et de strontium, dont ils se distinguent parce que les dissolutions des sulfates de calcium et de strontium donnent un précipité dans les dissolutions des sels de baryum. (V. § 120, p. 286.) La coloration de la flamme et la solubilité du chlorure de strontium dans l'alcool absolu servent encore à distinguer les sels de strontium des sels de baryum, dont le chlorure est complétement insoluble dans l'alcool.

§ 122. — PLOMB.

Le plomb portait, chez les alchimistes, le nom de *saturne*. — *Poids atomique* : 207.

a. Extraction. — Le minerai de plomb est la galène ou sulfure de plomb. Pour extraire le plomb métallique de son minerai, on grille celui-ci à l'air, de façon à le transformer partiellement en sulfate et en oxyde de plomb. De l'anhydride sulfureux se dégage :

$$PbS + 2\,O^2 = SO^4Pb$$

$$2\,PbS + 3\,O^2 = 2\,PbO + 2\,SO^2.$$

Au bout d'un certain temps on arrête l'accès de l'air et l'on chauffe fortement. Le soufre du sulfure de plomb non

Digitized by Google

transformé s'empare de l'oxygène, de l'oxyde et du sulfate de plomb formés. Il se dégage de nouvelles quantités d'anhydride sulfureux et du plomb métallique est mis en liberté :

$$PbS + SO^4Pb = 2\,SO^2 + 2\,Pb$$

$$PbS + 2\,PbO = SO^2 + 3\,Pb.$$

Lorsque la gangue du minerai est riche en silice, l'extraction se fait en chauffant la galène avec du fer qui s'empare du soufre et met le plomb en liberté. Celui-ci, plus dense, occupe les parties inférieures. On fait écouler dans un bassin latéral le sulfure de fer qui surnage. On évite par ce procédé, dit *procédé par réduction,* la formation de silicate de plomb.

b. Propriétés. 1° Physiques. — Le plomb est un métal d'une couleur gris bleuâtre, présentant l'aspect métallique, mais se ternissant rapidement à l'air. Il est mou, peut être rayé par l'ongle et laisse des traces sur le papier. Il entre en fusion vers 330 degrés. C'est un métal peu tenace, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Sa densité est de 11,4.

2° Chimiques. — Le plomb se ternit rapidement à l'air par suite de la formation d'une couche mince d'oxyde de plomb qui préserve le métal contre une oxydation ultérieure. Sous l'influence de la chaleur, le plomb s'oxyde rapidement au contact de l'air.

Ce métal ne décompose pas l'eau pure privée de gaz et y reste inaltéré ; mais lorsque l'eau renferme des gaz en dissolution, le plomb absorbe l'oxygène et se recouvre d'oxyde. Cet oxyde fixe l'anhydride carbonique et donne naissance à du carbonate de plomb. Les eaux même aérées qui renferment des sels solubles, notamment du sulfate de calcium, ne donnent pas naissance à du carbonate de plomb par leur action sur ce métal. Le plomb se recouvre d'un peu de sulfate de plomb et n'est plus attaqué. On comprend, d'après ces faits, pourquoi les conduites en plomb peuvent servir pour livrer passage aux eaux potables, quoique les composés plombiques soient très-toxiques. Il serait toutefois plus prudent de proscrire complétement l'emploi du plomb pour ces usages.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne sont presque pas décomposés par le plomb. L'acide sulfurique concentré et bouillant transforme le plomb en sulfate, en même

Digitized by Google

temps qu'il se dégage de l'anhydride sulfureux. Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique, qui transforme ce métal en azotate.

§ 123. — Oxydes de plomb.

PbO, PbO^2, Pb^2O^3.

1° Le *protoxyde de plomb* PbO s'obtient en chauffant le plomb à l'air. Lorsque la température n'est pas suffisante pour fondre l'oxyde, on obtient une poudre jaune désignée sous le nom de *massicot*. Le massicot fondu prend une apparence cristalline par le refroidissement et porte alors le nom de *litharge*.

La litharge est inusitée à l'état libre, mais on l'emploie en pharmacie pour préparer l'extrait de saturne (V. *Acétates de plomb*) et l'emplâtre simple. (V. *Savons*.)

La litharge est souvent impure ou falsifiée. Elle doit *se dissoudre entièrement dans l'acide azotique* (absence d'ocre, de sable, de brique) et ne contenir ni *fer*, ni *cuivre*. Pour constater la présence de ces métaux, on dissout la litharge dans l'acide azotique étendu, on précipite le plomb par l'acide sulfurique et l'on recherche, dans le liquide filtré, le fer et le cuivre à l'aide des réactifs de ces métaux.

Le protoxyde de plomb est presque complétement insoluble dans l'eau ; c'est un anhydride basique qui fait la double décomposition avec les acides et donne ainsi des sels de plomb très-stables.

2° Le *bioxyde de plomb* PbO^2 ou *oxyde puce* est un anhydride acide qui donne, lorsqu'on le traite par les bases, des sels cristallisés. On connaît un plombate de potassium $PbO^3K^2 + 3H^2O$ bien cristallisé et un plombate de plomb PbO^3Pb, qui n'est autre chose que le *minium*. L'acide plombique PbO^3H^2, correspondant à cet anhydride, n'est pas connu.

On obtient le bioxyde de plomb en traitant le minium par de l'acide azotique étendu. Cet acide devrait théoriquement mettre en liberté l'acide plombique qui n'existe pas et se dédouble immédiatement en eau et bioxyde de plomb.

$$\underbrace{PbO^3Pb}_{\text{Plombate de plomb.}} + \underbrace{2\,AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} = \underbrace{(AzO^3)^2Pb}_{\text{Azotate de plomb.}} + \underbrace{PbO^2}_{\text{Bioxyde de plomb.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Digitized by Google

Le bioxyde de plomb est une poudre brune, insoluble dans l'eau. La chaleur le décompose en oxygène et en litharge ou protoxyde de plomb. (V. § 23, p. 77.)

L'acide sulfurique transforme le bioxyde de plomb en sulfate de plomb et il se dégage de l'oxygène. (V. § 23, p. 77.)

L'acide chlorhydrique donne naissance à du chlorure de plomb et à un dégagement de chlore en agissant sur le bioxyde de plomb. (V. § 10, p. 34.)

3° Le *minium* Pb^2O^3 est un plombate de plomb, comme il a été dit plus haut. On l'obtient en chauffant au contact de l'air le massicot ou protoxyde de plomb. Celui-ci absorbe l'oxygène et se convertit en une poudre rouge, dont la composition n'est pas constante. Le minium ainsi obtenu perd de l'oxygène et se transforme en litharge quand on le chauffe plus fortement. Le minium est employé dans la peinture. En pharmacie, il sert à la préparation de quelques emplâtres et peut remplacer la litharge dans la préparation de l'emplâtre simple.

§ 124. — Carbonate de plomb.

CO^3Pb.

Synonymie : Céruse, blanc de plomb.

Le carbonate de plomb est quelquefois employé en médecine, à l'extérieur, comme astringent, sous forme de pommade et de cérat. On l'obtient dans les laboratoires en précipitant par un carbonate alcalin la solution d'un sel de plomb.

Le carbonate de plomb est blanc et est fréquemment employé en peinture sous les noms de *blanc de plomb* et de *céruse*. On prépare la céruse en grand, en décomposant l'acétate basique de plomb par l'anhydride carbonique. (V. *Acétates de plomb.*)

$$\underbrace{(C^2H^3O^2)^2Pb, 2PbO}_{\text{Acétate basique de plomb.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} = \underbrace{2CO^3Pb}_{\text{Carbonate de plomb.}} + \underbrace{(C^2H^3O^2)^2Pb}_{\text{Acétate neutre de plomb.}}$$

L'acétate neutre est transformé en acétate basique par l'ébullition de sa solution avec de la litharge. Cet acétate

Digitized by Google

basique est de nouveau soumis à l'action de l'anhydride carbonique et ainsi de suite.

Le carbonate de plomb est insoluble dans l'eau. L'hydrogène sulfuré le noircit, comme, en général, tous les sels de plomb.

§ 125. — Sels de plomb en général.

a. Toxicologie. 1° Action sur l'économie. — Les sels de plomb sont très-vénéneux. La forme aiguë de l'empoisonnement est assez rare. La saveur des sels de plomb est, en effet, désagréable et des doses assez élevées sont nécessaires pour produire la mort.

Les empoisonnements chroniques sont très-fréquents. Le plomb et ses sels sont, en effet, souvent employés dans l'industrie. Les ouvriers qui fabriquent la céruse, les peintres, les fondeurs sont souvent atteints d'accidents *saturnins*. L'usage de réservoirs, de tuyaux de conduite, de vases en plomb, et l'emploi de préparations plombiques comme cosmétiques, ont souvent déterminé des accidents graves. Les vernis qui se trouvent sur les poteries communes sont constitués par du silicate de plomb. On obtient ce vernis en recouvrant les poteries de galène délayée dans l'eau et les chauffant. La silice agit sur la galène et il se forme du silicate de plomb. Ces vernis ne résistent pas à l'attaque de l'acide acétique qui sert aux préparations culinaires. L'usage de ces poteries est donc dangereux, d'autant plus qu'il reste souvent de l'oxyde de plomb qui adhère à la surface du vase. Les symptômes de l'intoxication lente par le plomb sont d'abord de violentes coliques (colique des peintres), puis des douleurs dans les membres et surtout dans les articulations, enfin la paralysie des membres, spécialement celle des muscles extenseurs du poignet et des doigts.

2° Élimination. — Le plomb absorbé se retrouve quelquefois, mais en petites quantités, dans l'urine. L'élimination du plomb par l'urine est souvent accompagnée d'une albuminurie. Ce sont les excréments qui renferment le plus de plomb, à l'état de sulfure.

3° Antidotes. — Dans les cas d'empoisonnements aigus, on administrera, comme contre-poison, du sulfate de sodium ou du sulfate de magnésium. Le sulfate de plomb

Digitized by Google

étant insoluble, tout le plomb qui se trouve à l'état de sel soluble dans l'estomac et dans l'intestin sera précipité à l'état insoluble. On débarrasse le tube digestif du sulfate de plomb par des purgations.

Dans les cas chroniques on a conseillé l'emploi de l'iodure de potassium qui faciliterait l'élimination du poison.

4° Recherche. — Pour rechercher le plomb dans les organes, il faut détruire les matières organiques, soumettre le liquide à l'action de l'hydrogène sulfuré, qui précipite le plomb à l'état de sulfure de plomb insoluble, et traiter le précipité ainsi obtenu par le sulfure ammonique. (V. § 60, p. 188.) Cette opération a pour but de s'assurer si le métal appartient à la première ou à la deuxième section. (V. § 30, p. 118.) Dans le cas du plomb, le sulfure ne se dissout pas dans le sulfure ammonique et reste sur le filtre. On le traite par l'acide azotique, qui dissout le sulfure de plomb. On obtient ainsi de l'azotate de plomb soluble qu'on caractérise, comme il est dit plus bas. On obtient toujours, dans le traitement du sulfure de plomb par l'acide azotique, un précipité blanc de sulfate de plomb insoluble qu'on sépare par décantation. L'hydrogène sulfuré colore ce précipité en noir.

b. Caractères des sels de plomb. — Les sels de plomb sont incolores. Leur saveur est douce, métallique et astringente. Les sels de plomb solubles se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *L'acide chlorhydrique les précipite en blanc. Le précipité de chlorure de plomb est soluble dans beaucoup d'eau, surtout si l'eau est chaude. L'ammoniaque ne le dissout pas et n'en change pas la couleur.* (Caract. dist. des sels d'argent et de mercurosum.)

Le chlorure de plomb cristallise par le refroidissement de sa dissolution dans l'eau chaude. Sous l'influence de la chaleur, il entre en fusion et donne, par le refroidissement, une masse translucide connue sous le nom de *plomb corné*. En fondant de la litharge avec du sel marin, on obtient des oxychlorures jaunes dont la composition atomique n'est pas connue et qui servent en peinture sous les noms de *jaune de Turner, jaune de Cassel.*

2° *L'hydrogène sulfuré précipite les sels de plomb en noir. Le précipité de sulfure de plomb* PbS *est insoluble dans le sulfure ammonique* (2e section). Le sulfure ammonique agit sur les sels de plomb comme l'hydrogène sulfuré.

Digitized by Google

Le sulfure de plomb se trouve dans la nature en cristaux cubiques. Il porte le nom de *galène*. (V. § 122, p. 287.) Il est attaqué par l'acide azotique étendu et chaud, qui le transforme en azotate de plomb, avec dépôt de soufre ou formation d'un peu de sulfate de plomb.

3° *Les hydrates de potassium et de sodium donnent dans les sels de plomb un précipité blanc d'hydrate de plomb. Le précipité est soluble dans un excès de réactif.*

4° *L'ammoniaque agit comme la potasse et la soude, mais ne redissout pas le précipité.*

5° *L'iodure de potassium précipite les sels de plomb en jaune.* L'iodure de plomb PbI^2 qui se forme ainsi est un peu soluble dans l'eau bouillante et s'en sépare, par le refroidissement, en belles lames d'un jaune brillant. Cet iodure est quelquefois prescrit, sous forme de pommade, contre les engorgements scrofuleux.

6° *L'acide sulfurique et les sulfates donnent avec les sels de plomb un précipité blanc de sulfate de plomb.* Le sulfate de plomb est, comme le sulfate de baryum, d'une insolubilité presque absolue. Le tartrate d'ammonium le dissout. Le précipité ne se forme donc pas en présence de certains sels organiques.

7° *Les chromates solubles précipitent les sels de plomb en jaune.* Le chromate de plomb CrO^4Pb est usité dans la peinture sous le nom de *jaune de chrome*.

8° *Le zinc précipite le plomb de ses dissolutions, en lames cristallines.*

§ 126. — Relations des métaux de la deuxième famille.

Le calcium, le strontium, le baryum et le plomb forment une famille très-naturelle. Les principaux points de ressemblance entre ces métaux sont les suivants :

1° Leurs composés sont habituellement isomorphes;

2° Ces métaux sont diatomiques. Le plomb est tétratomique dans certains composés.

Cette tendance du plomb à la tétratomicité ne doit pas le faire séparer des trois autres métaux de la famille. On se rappelle, en effet, que les familles si naturelles des métalloïdes présentent des faits analogues. La première famille

Digitized by Google

comprend des métalloïdes monoatomiques : le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Ce dernier élément est triatomique dans un certain nombre de composés, et pourtant il est impossible de séparer l'iode des autres métalloïdes de la famille. Dans la seconde famille des métalloïdes, on voit également les derniers termes (sélénium et tellure) devenir tétratomiques dans certains composés. Il est important de remarquer que cette tendance à la tétratomicité des éléments coïncide avec un accroissement du poids atomique.

MÉTALLOÏDES DE LA 2e FAMILLE :	Oxygène,	Soufre,	Sélénium,	Tellure.
Poids atomiques :	16	32	79,5	128
MÉTAUX DE LA 2e FAMILLE :	Calcium,	Strontium,	Baryum,	Plomb.
Poids atomiques :	40	87,5	137	207

3° A chacun des métaux de la famille correspond un bioxyde de formule RO^2 : CaO^2, SrO^2, BaO^2, PbO^2.

4° Les carbonates des métaux de la 2e famille sont tous insolubles. Les sulfates sont également insolubles ou peu solubles, et l'insolubilité du sulfate croît avec le poids atomique du métal. Le pouvoir toxique des métaux de la 2e famille, comme celui des métaux monoatomiques, croît avec le poids atomique du métal.

MÉTAUX DIATOMIQUES. — 3e FAMILLE.

§ 127. — MAGNÉSIUM.

Découvert en 1831 par Bussy. — *Poids atomique* : 24.

Le magnésium s'obtient en décomposant le chlorure de magnésium par du sodium :

$$MgCl^2 + Na^2 = Mg + 2\,NaCl.$$

Le magnésium, par sa blancheur et son éclat, ressemble à l'argent. C'est un métal très-léger. Sa densité est de 1,74. Il fond vers 500°, se volatilise au rouge et peut être distillé.

Digitized by Google

Le magnésium est inaltérable à l'air sec, mais se ternit à l'air humide. Il brûle à l'air avec un vif éclat, en se convertissant en oxyde de magnésium. Les acides étendus le dissolvent. Il se forme, dans ce cas, des sels de magnésium en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

§ 128. — Oxyde de magnésium.

MgO.

Synonymie : Magnésie, magnésie calcinée.

a. Emploi en médecine. — La magnésie est fréquemment employée comme laxatif et même, à haute dose, comme purgatif. Introduite dans l'estomac, elle se combine, en effet, aux acides libres et se transforme en sels solubles qui agissent comme purgatif. La magnésie est donc aussi un antacide.

Enfin, on sait que la magnésie est l'antidote de l'acide arsénieux qu'elle précipite à l'état de sel insoluble, et des acides caustiques qu'elle neutralise et transforme en sels inoffensifs.

b. Préparation. — On prépare la magnésie en calcinant le carbonate de magnésium. (V. § 26, p. 103.) Il faut éviter une trop haute température qui rendrait la magnésie plus dense et moins soluble dans les acides. On prépare une magnésie très-dense, connue sous le nom de *magnésie anglaise,* en humectant le carbonate de magnésium, le tassant fortement dans les creusets, et le soumettant à une température élevée. Cette magnésie convient moins pour les usages médicaux. La calcination est suffisante lorsque, projetée après refroidissement dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, la magnésie s'y dissout sans effervescence. (Codex.)

A l'oxyde de magnésium MgO correspond un hydrate MgO^2H^2 qu'on préfère à la magnésie calcinée comme contrepoison des acides. L'hydrate de magnésium s'obtient en délayant la magnésie calcinée dans beaucoup d'eau et faisant bouillir le mélange pendant quelque temps. On jette le tout sur une toile qui retient l'hydrate de magnésium. On le dessèche dans une étuve chauffée à 50 degrés. (Codex.) On obtient encore l'hydrate de magnésium, par précipitation, en traitant par de la potasse une dissolution de sulfate de magnésium :

$$SO^4Mg + 2\,KOH = MgO^2H^2 + SO^4K^2.$$

Digitized by Google

c. Propriétés. La magnésie est blanche, infusible, extrêmement légère. L'eau la transforme en un hydrate basique MgO^2H^2 dont il a été question. Cet hydrate est très-peu soluble dans l'eau, assez pourtant pour donner à l'eau la propriété de bleuir le papier de tournesol.

§ 129. — Sulfate de magnésium.

SO^4Mg.

Synonymie : Sel de Sedlitz, sel d'Epsom.

a. Emploi en médecine. — Le sulfate de magnésium est un purgatif salin dont l'action est la même que celle du sulfate de sodium. Il provoque l'exosmose aqueuse au travers des parois des capillaires de la muqueuse intestinale. (V. § 96, p. 256.) Ce sel existe, comme il a été dit (V. § 24, p. 99), dans certaines eaux minérales purgatives.

b. Préparation. — On prépare le sulfate de magnésium en traitant, par de l'acide sulfurique étendu, la *dolomie*, qui est un carbonate double de magnésium et de calcium très-abondant dans la nature. Il se précipite du sulfate de calcium peu soluble, et le sulfate de magnésium reste en dissolution. On purifie ce sel par cristallisation.

On peut aussi extraire, par cristallisation, le sulfate de magnésium des eaux minérales, qui renferment ce sel en dissolution.

c. Propriétés. — Le sulfate de magnésium est en petits cristaux brillants, incolores, d'une saveur très-amère et renfermant 7 molécules d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 220 degrés. Ce sel est très-soluble dans l'eau.

§ 130. — Phosphates de magnésium.

a. État naturel. — Le phosphate de magnésium $(PhO^4)^2Mg^3$, comme le phosphate tricalcique, se rencontre dans tous les liquides et dans toutes les parties solides de l'organisme (os, dents). Il s'y trouve en moindre quantité que le phosphate de calcium, excepté dans les muscles et dans le thymus. C'est là un fait important.

Tout ce qui a été dit de l'origine, de l'état et de l'élimi-

Digitized by Google

nation des phosphates de calcium (V. § 117, p. 281) est vrai des phosphates de magnésium.

On connaît un phosphate trimagnésique $(PhO^4)^2Mg^3$ presque complétement insoluble, un phosphate dimagnésique $(PhO^4)^2Mg^2H^2$ ou $(PhO^4)MgH$, et un phosphate monomagnésique $(PhO^4)^2MgH^4$ ou phosphate acide, soluble.

b. Phosphate ammoniaco-magnésien. — Il existe également des phosphates doubles de magnésium et des métaux alcalins. L'un de ces phosphates doubles, le *phosphate am-*

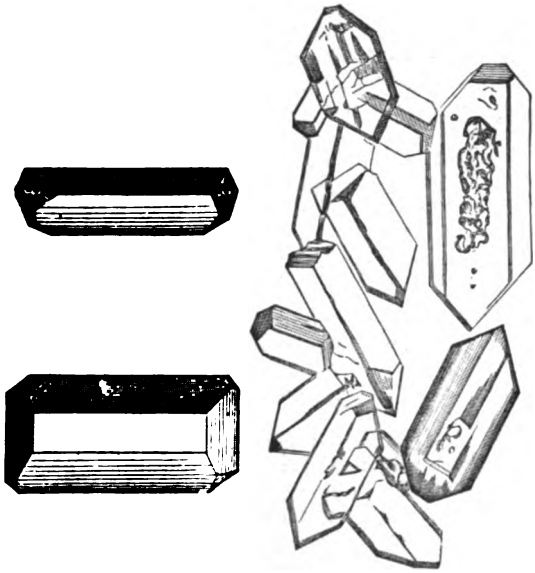


Fig. 34. — Phosphate ammoniaco-magnésien.

moniaco-magnésien $(PhO^4)Mg(AzH^4) + 6H^2O$, est très-important.

Le phosphate ammoniaco-magnésien se forme lorsqu'on ajoute du phosphate de sodium PhO^4Na^2H à une solution d'un sel de magnésium, en présence d'ammoniaque. Ce sel est en petits cristaux presque complétement insolubles dans l'eau.

Digitized by Google

Le phosphate ammoniaco-magnésien [1] ne semble pas exister à l'état normal dans l'économie. Il s'y produit, sous l'influence de la putréfaction, chaque fois qu'il se forme de l'ammoniaque dans l'organisme. L'ammoniaque se combine alors au phosphate de magnésium pour donner naissance à du phosphate ammoniaco-magnésien ; ce sel se dépose souvent, comme sédiment, des urines alcalines et de presque toutes les urines qui entrent en putréfaction. Les fèces en renferment fréquemment, surtout dans la fièvre typhoïde. Enfin, on rencontre le phosphate ammoniaco-magnésien dans certains calculs urinaires.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est, le plus souvent, facile à reconnaître dans les sédiments. Il est en cristaux prismatiques dans lesquels les extrémités d'une même arête sont taillées obliquement en forme de couvercle de cercueil. (V. *fig.* 34.) Ces cristaux, facilement visibles au microscope, sont insolubles dans l'eau bouillante, mais se dissolvent dans tous les acides, même dans l'acide acétique, ce qui permet de les distinguer des cristaux d'oxalate de calcium avec lesquels on peut les confondre. Les alcalis sont sans action sur les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien.

§ 131. — Carbonates de magnésium.

Synonymie : Magnésie blanche.

a. État naturel ; emploi en médecine. — Le carbonate de magnésium $MgCO^3$ existe dans l'organisme, où il accompagne fréquemment le carbonate de calcium. Le rôle de ce sel dans l'économie ne semble pas important. Les urines des herbivores renferment du carbonate de magnésium dissous dans un excès d'anhydride carbonique. Enfin ce sel se trouve aussi quelquefois, avec le carbonate de calcium, dans les concrétions qui se forment dans l'organisme.

Le carbonate de magnésium est employé en médecine. Il est antacide et purgatif comme la magnésie.

b. Préparation. — On prépare le carbonate de magnésium en précipitant une dissolution bouillante de sulfate de ma-

---

[1] Le phosphate ammoniaco-magnésien est souvent désigné sous le nom de *triple phosphate*.

Digitized by Google

gnésium par un excès de carbonate de sodium. Il se forme un précipité qui est une combinaison de carbonate de magnésium CO^3Mg avec de l'hydrate de magnésium MgO^2H^2 et dont la formule est : $3CO^3Mg, MgO^2H^2 + 3H^2O$. La composition de cet *hydrocarbonate* de magnésium varie suivant la durée de l'ébullition. La formation de ce composé a lieu d'après l'équation :

$$\underbrace{4SO^4Mg}_{\text{Sulfate de magnésium.}} + \underbrace{4CO^3K^2}_{\text{Carbonate de potassium.}} + \underbrace{4H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3(CO^3Mg, MgO^2H^2 + 3H^2O)}_{\text{Hydrocarbonate de magnésium.}}$$

$$+ \underbrace{4SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}}$$

C'est cet hydrocarbonate de magnésium qui est employé en médecine sous le nom de *magnésie blanche* et dont on se sert en pharmacie pour préparer la magnésie calcinée.

c. Impuretés. — Le carbonate de magnésium doit se dissoudre entièrement, avec effervescence, dans l'acide sulfurique dilué, et la dissolution, amenée à l'état neutre et additionnée de sel ammoniac, ne doit pas précipiter par le carbonate d'ammonium. Le carbonate de magnésium pourrait, en effet, renfermer du carbonate de calcium. On se rappelle que le sulfate de magnésium s'obtient en traitant la dolomie par de l'acide sulfurique. On obtient ainsi du sulfate de calcium et du sulfate de magnésium qu'on purifie par cristallisation. Ce sel peut donc souvent être souillé par du sulfate de calcium, et, par conséquent, le carbonate de magnésium qu'on prépare avec un tel sulfate peut lui-même être impur. Il arrive aussi fréquemment qu'on ajoute, par fraude, du carbonate de calcium à la magnésie blanche. Il faut s'assurer avec soin que le carbonate de magnésium est pur et ne renferme pas de carbonate de calcium.

d. Propriétés. — L'hydrocarbonate de magnésium se trouve dans le commerce en pains rectangulaires, très-blancs, très-légers, insolubles dans l'eau. Il se dissout facilement dans de l'eau chargée d'anhydride carbonique. On prépare, en pharmacie, une *eau magnésienne* tenant ainsi du carbonate de magnésium en dissolution, à la faveur de l'anhydride carbonique.

Digitized by Google

§ 132. — Silicates de magnésium.

Il existe dans la nature un grand nombre de minéraux qui sont constitués par du silicate de magnésium. Les plus importants de ces minéraux sont : le *talc de Venise*, l'*amiante* ou *asbeste* et l'*écume de mer*.

§ 133. — Sels de magnésium en général.

Les sels de magnésium sont neutres aux papiers réactifs incolores; leur saveur est très-amère.

Ils ont une tendance remarquable à former des sels doubles de magnésium et d'ammonium solubles. Aussi la plupart des réactifs ne produisent pas de précipités dans les sels magnésiens, en présence de sels ammoniacaux; les phosphates alcalins font exception, le phosphate ammoniaco-magnésien étant presque totalement insoluble.

Caractères des sels de magnésium. — Les sels de magnésium se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *L'hydrogène sulfuré et le sulfure ammonique ne les précipitent pas.* (4e ou 5e section.)

2° *Le carbonate de sodium les précipite en blanc.* (4e section.)

3° *La précipitation n'a pas lieu si l'on ajoute au préalable un sel ammoniacal, du chlorure d'ammonium par exemple, au sel de magnésium.* (Caract. dist. d'avec les sels de calcium, de strontium et de baryum, qui appartiennent à la même section.)

4° *La potasse et la soude les précipitent en blanc.* Le précipité, qui est de l'hydrate de magnésium, ne se forme pas en présence des sels ammoniacaux. L'ammoniaque précipite incomplétement les sels magnésiens par suite de la formation d'un sel ammoniacal qui dissout une partie de la magnésie.

5° *Le phosphate de sodium précipite en blanc les solutions magnésiennes concentrées.*

Le précipité est du phosphate de magnésium.

6° *En présence du chlorure ammonique et d'un excès d'ammoniaque, le phosphate de sodium donne immédiatement, dans les sels de magnésium, un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.*

Digitized by Google

§ 134. — ZINC.

Poids atomique : 65,2. — Poids moléculaire : 65,2.

a. Extraction. — Les minerais dont on extrait surtout le zinc sont le sulfure de zinc ou *blende* et le carbonate de zinc ou *calamine*. On grille ces minerais, qui se transforment ainsi en oxyde, et l'on réduit l'oxyde par le charbon. Le zinc mis en liberté se volatilise et se condense dans des récipients.

b. Purification. — Le zinc du commerce est ordinairement impur. Il renferme le plus souvent du *fer*, du *plomb*, du *cuivre*, du *soufre*, de l'*arsenic*. On peut l'obtenir plus pur en le distillant; mais il vaut mieux le fondre plusieurs fois avec un peu de salpêtre qui oxyde les métaux étrangers.

c. Propriétés. — Le zinc est un métal d'un gris bleuâtre très-malléable. Sa densité varie entre 6,8 et 7,2. Il entre en fusion à 500 degrés et distille au rouge blanc.

Il se recouvre à l'air humide d'une couche blanche d'oxyde ou de carbonate de zinc qui préserve le métal contre une oxydation plus complète. Chauffé au rouge blanc, le zinc brûle à l'air avec une belle flamme verdâtre et en répandant des fumées blanches d'oxyde de zinc.

Le zinc se dissout facilement dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène.

Ce métal est très-employé dans l'industrie. Les vases en zinc ne doivent pas servir à la préparation ou à la conservation des aliments. L'eau, le lait, le vin se chargent rapidement de sels de zinc qui sont vénéneux.

§ 135. — Chlorure de zinc.

$ZnCl^2$.

a. Emploi en médecine. — Le chlorure de zinc est un caustique fréquemment employé en médecine. Incorporé à de la pâte de farine de froment, le chlorure de zinc constitue la *pâte de Canquoin*.

Digitized by Google

b. Préparation. — On le prépare en faisant réagir de l'acide chlorhydrique étendu sur du zinc. Celui-ci renfermant presque toujours du fer, la liqueur contient en dissolution, en même temps que du chlorure de zinc, un peu de chlorure ferreux. On débarrasse le chlorure de zinc de cette impureté en faisant passer à travers la dissolution un courant de chlore qui transforme le chlorure ferreux en chlorure ferrique. Puis on chauffe de façon à chasser l'excès de chlore, et on ajoute à la dissolution portée à l'ébullition un peu d'oxyde de zinc. Le chlorure ferrique est transformé en chlorure de zinc, et de l'oxyde ferrique se précipite. On décante le liquide clair et on le soumet à l'évaporation jusqu'à ce qu'on puisse le couler en plaques.

c. Propriétés. — Le chlorure de zinc ainsi préparé est blanc, anhydre, déliquescent. Il forme avec l'eau un hydrate $ZnCl^2 + H^2O$ qui cristallise en octaèdres. Le chlorure de zinc anhydre fond à 250 degrés. Il est extrêmement soluble dans l'eau. C'est par suite de son avidité pour l'eau que le chlorure de zinc est caustique. Il mortifie les tissus en enlevant l'eau qu'ils renferment. Le chlorure de zinc décompose certaines molécules, à la manière de l'acide sulfurique, en déterminant la formation d'eau aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène qui s'y trouvent. C'est ainsi que l'alcool est transformé par le chlorure de zinc en éthylène :

$$\underbrace{C^2H^5,OH}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Éthylène.}}$$

Aussi le chlorure de zinc est-il fréquemment employé dans les recherches chimiques comme déshydratant.

§ 136. — Oxyde de zinc.

ZnO.

Anciennes dénominations : *Nihil album, lana philosophica.*

a. Emploi en médecine. Préparation. — L'oxyde de zinc est prescrit en médecine comme antispasmodique. On l'a employé pour combattre l'épilepsie.

On prépare l'oxyde de zinc en brûlant le zinc à l'air et

Digitized by Google

recueillant les flocons blancs, légers qui prennent naissance et auxquels les alchimistes donnaient le nom de *lana philosophica*. On obtient également de l'oxyde de zinc en calcinant l'azotate ou le carbonate de zinc. Il est alors pulvérulent et plus dense.

b. Propriétés. — L'oxyde de zinc est blanc, infusible, insoluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe, l'oxyde devient jaune, mais il reprend sa couleur blanche par le refroidissement. Cet oxyde est un anhydride basique susceptible de se combiner aux acides et de donner des sels bien définis.

A l'oxyde de zinc ZnO correspond un hydrate ZnO^2H^2 qu'on obtient en précipitant un sel de zinc par de la potasse. Cet hydrate est une base puissante. Toutefois, en présence de bases assez énergiques, l'hydrate de zinc se comporte comme un acide, c'est-à-dire qu'il échange son hydrogène contre un métal et fournit des zincates métalliques. Aussi l'hydrate de zinc est-il dissous par les hydrates de potassium, de sodium et d'ammonium.

L'oxyde de zinc est employé dans la peinture sous le nom de *blanc de zinc*.

§ 137. — Sulfate de zinc.

SO^4Zn.

Synonymie : Vitriol blanc, couperose blanche.

Le sulfate de zinc entre dans la composition d'un grand nombre de collyres et de pommades. C'est un astringent assez employé en médecine. Pris à l'intérieur, il se comporte, suivant les doses, comme un émétique ou comme un poison irritant.

On prépare le sulfate de zinc en faisant agir l'acide sulfurique sur le zinc (V. § 9, p. 30). Dans l'industrie on obtient le sulfate de zinc en grillant la blende (sulfure de zinc) :

$$ZnS + 2\,O^2 = SO^4Zn.$$

Le sulfate de zinc préparé par l'un ou l'autre de ces procédés est presque toujours ferrugineux. On le purifie en le calcinant au rouge dans un creuset. Le sulfate de fer est décomposé, avec formation d'oxyde ferrique insoluble, tandis

Digitized by Google

que le sulfate de zinc reste inaltéré. On reprend le résidu par l'eau qui dissout le sulfate de zinc, on filtre pour séparer l'oxyde ferrique et l'on fait cristalliser.

Le sulfate de zinc est un sel blanc, soluble dans l'eau et qui cristallise, comme le sulfate de magnésium, avec sept molécules d'eau de cristallisation. Sa saveur est styptique. Sous l'influence de la chaleur, le sulfate de zinc subit la fusion aqueuse et perd son eau de cristallisation à 240 degrés. Il ne se décompose qu'à une haute température en oxyde de zinc, anhydride sulfureux et oxygène.

§ 138. — Sels de zinc en général.

Caractères des sels de zinc. — Les sels de zinc sont incolores. Leur saveur est désagréable et styptique. Ils sont vénéneux. On reconnaît les sels de zinc aux caractères suivants :

1° *L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les sels de zinc, en solutions légèrement acides.* Les sels neutres de zinc ne sont précipités que partiellement par l'hydrogène sulfuré. En effet, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, il se forme, en même temps que du sulfure de zinc, un acide qui empêche la précipitation ultérieure de sulfure de zinc soluble dans les acides étendus (V. § 30, p. 118) :

$$SO^4Zn + H^2S = ZnS + SO^4H^2.$$

Mais certains sels de zinc à acides organiques sont précipitables par l'hydrogène sulfuré, parce que ces acides ne jouissent pas de la propriété de dissoudre le sulfure de zinc.

2° *Le sulfure ammonique précipite les sels de zinc en blanc.* Le précipité est du sulfure de zinc insoluble dans l'eau.

3° *Les carbonates alcalins y donnent un précipité blanc de carbonate de zinc insoluble dans un excès de réactif.*

4° *La potasse, la soude et l'ammoniaque les précipitent en blanc. Le précipité d'hydrate de zinc est soluble dans un excès de réactif.* (V. § 136, p. 303.)

5° *Le ferrocyanure de potassium y fait naître un précipité blanc de ferrocyanure de zinc.*

Digitized by Google

§ 139. — Relations des métaux de la troisième famille.

Le magnésium et le zinc forment une famille très-naturelle.

1° Ces métaux sont diatomiques. Leurs sels sont donc représentés par des formules analogues :

$$MgSO^4 \quad MgCl^2 \quad MgO \quad MgO^2H^2$$

$$ZnSO^4 \quad ZnCl^2 \quad ZnO \quad ZnO^2H^2.$$

Cette analogie dans les formules des composés est commune aux métaux de la deuxième et de la troisième famille ; mais les métaux de la troisième famille se distinguent de ceux de la deuxième par plusieurs caractères.

2° Le magnésium et le zinc ne donnent pas naissance à des bioxydes de formule MO^2, comme les métaux de la deuxième famille.

3° Les sulfates de magnésium et de zinc sont, contrairement aux sulfates de calcium, de baryum, de strontium et de plomb, facilement solubles dans l'eau. Ils cristallisent tous deux avec sept molécules d'eau de cristallisation.

4° Enfin, les sels de zinc sont isomorphes avec ceux de magnésium.

Le pouvoir toxique des métaux de cette famille croît avec le poids atomique du métal. Nous avons déjà constaté ce fait dans les deux premières familles.

MÉTAUX DIATOMIQUES. — 4e FAMILLE.

§ 140. — CUIVRE.

Poids atomique : 65,5. — *Poids moléculaire* : 65,5 (?).

a. Extraction. — Le principal minerai de cuivre est la *pyrite cuivreuse* qui est un sulfure double de cuivre et de fer. Divers procédés sont usités pour l'extraction du cuivre,

Digitized by Google

suivant la nature du minerai et de la gangue [1] qui l'accompagne. D'une manière générale, on se débarrasse du fer en grillant le minerai et transformant ainsi le sulfure de fer en oxyde, qui passe dans les scories, à l'état de silicate fusible. Le produit de cette première opération est grillé de nouveau. Le sulfure de cuivre est partiellement transformé en oxyde, qui réagit sur le sulfure non décomposé et donne naissance à du cuivre métallique. (V. § 122, p. 288.)

b. Propriétés. 1° Physiques. — Le cuivre est rouge, malléable, ductile et tenace. Il acquiert par le frottement une odeur désagréable. Sa densité est de 8,85. Il fond vers 1,200 degrés.

2° Chimiques. — Le cuivre est inaltérable à l'air sec et à la température ordinaire. Il s'oxyde au rouge. Exposé à l'air humide, le cuivre se recouvre d'une couche de carbonate de cuivre hydraté qu'on désigne souvent sous le nom de *vert-de-gris*. En présence des acides faibles ou étendus et de l'oxygène de l'air, le cuivre s'altère lentement et donne naissance à des sels. Aussi est-il dangereux de laisser séjourner des aliments dans des vases de cuivre.

L'acide sulfurique dissout le cuivre à chaud. Il se forme du sulfate de cuivre, et de l'anhydride sulfureux se dégage. (V. § 32, p. 121.)

L'acide azotique le transforme à froid en azotate de cuivre, avec dégagement de bioxyde d'azote. (V. § 43, p. 145.)

L'acide chlorhydrique n'agit sur le cuivre que lentement et à chaud, ou à froid, en présence de l'air.

Le cuivre s'oxyde à l'air sous l'influence de l'ammoniaque, qui dissout l'oxyde de cuivre formé en se colorant en bleu.

Les alliages de cuivre sont nombreux et très-usités. Le *laiton* est un alliage de cuivre et de zinc ; le *bronze* renferme du cuivre et de l'étain ; le *maillechort* est un alliage de cuivre, de zinc et d'étain.

Le cuivre est diatomique et fournit une série de sels dont les formules correspondent à celles des dérivés des métaux diatomiques déjà étudiés. Mais ce métal jouit, de plus, de la propriété de former un groupement Cu^2 diatomique comme l'atome de cuivre lui-même. Ce groupement Cu^2 provient de l'union de deux atomes de cuivre qui échangent entre eux une atomicité $(-Cu''- -Cu''-)''$. On sait d'ailleurs que

---

[1] Nom donné aux substances étrangères mélangées aux minerais.

Digitized by Google

d'autres éléments diatomiques, l'oxygène par exemple, peuvent ainsi former des groupements O^2, O^3, etc., diatomiques comme l'atome d'oxygène lui-même. (V. § 13, p. 55.)

Le cuivre forme donc deux séries de composés. Les premiers ont reçu les noms de composés *au maximum, cuivriques* ou de *cupricum;* les seconds sont dits composés *au minimum, cuivreux* ou de *cuprosum.*

COMPOSÉS CUIVRIQUES.	COMPOSÉS CUIVREUX.
$CuCl^2$	Cu^2Cl^2
Chlorure cuivrique.	Chlorure cuivreux.
CuO	Cu^2O
Oxyde cuivrique.	Oxyde cuivreux.
CuO^2H^2	$Cu^2O^2H^2$
Hydrate cuivrique.	Hydrate cuivreux.
CuS	Cu^2S
Sulfure cuivrique.	Sulfure cuivreux, etc.

Les composés cuivreux, désignés encore quelquefois sous le nom de proto-sels, sont peu stables et se transforment facilement en composés cuivriques.

On n'emploie guère en médecine que le sulfate cuivrique, dont nous allons faire l'étude.

§ 141. — Sulfate de cuivre.

SO^4Cu.

Synonymie : Vitriol bleu, couperose bleue.

a. Emploi en médecine. — Le sulfate de cuivre est astringent et légèrement caustique. On se sert fréquemment de ce sel à l'extérieur pour cautériser les ulcères. Il entre dans la composition de plusieurs préparations caustiques ou astringentes. La *pierre divine,* la *liqueur de Villate* renferment du sulfate de cuivre au nombre de leurs éléments.

Pris à l'intérieur, à la dose de 5-20 centigrammes, le sulfate de cuivre est émétique. On l'administre fréquemment comme émétique contre le croup.

Enfin, à très-petites doses longtemps répétées, le sulfate de cuivre jouirait de propriétés antispasmodiques.

Digitized by Google

b. Préparation. — On obtient, dans les laboratoires, du sulfate de cuivre comme produit accessoire de la préparation de l'anhydride sulfureux. (V. § 32, p. 121.)

Dans l'industrie on prépare le sulfate de cuivre en grillant à l'air le sulfure de cuivre, qui se transforme en sulfate, et lessivant la masse pour séparer le sulfate de cuivre soluble du sulfure non transformé et des autres impuretés insolubles.

c. Impuretés; purification. — Le sulfate de cuivre renferme toujours un peu de *sulfate ferreux*. On purifie ce sel en le chauffant avec un peu d'acide azotique, qui transforme le sulfate ferreux en sulfate ferrique incristallisable, et séparant, par cristallisation, le sulfate de cuivre. On peut aussi décomposer le sulfate ferrique en ajoutant, au mélange de ce sel et de sulfate de cuivre, un excès d'hydrate cuivrique qui précipite l'oxyde ferrique.

d. Propriétés. 1° Physiques. — Le sulfate de cuivre se présente sous forme de beaux cristaux bleus, renfermant cinq molécules d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il perd son eau de cristallisation vers 250 degrés et devient blanc et pulvérulent. Le sulfate de cuivre anhydre reprend son eau de cristallisation au contact de l'eau et redevient bleu.

2° Chimiques. — Chauffé plus fortement, le sulfate de cuivre se décompose en oxyde cuivrique, oxygène et anhydride sulfureux.

La solution, traitée par un excès d'ammoniaque, donne une liqueur d'un beau bleu (*eau céleste*) qui, additionnée d'alcool, fournit un précipité formé de cristaux bleus. Ces cristaux ont pour composition $(SO^4Cu, 4AzH^3) + H^2O$. Ils constituent le sulfate de cuivre ammoniacal qui entre dans la composition de collyres et a été préconisé contre l'épilepsie.

§ 142. — Sels de cuivre en général.

a. On trouve presque constamment du cuivre en petite quantité dans le sang et surtout dans la bile de l'homme. Ce cuivre, dit *normal*, provient très-probablement des vases dans lesquels on cuit les aliments. Il est d'ailleurs important de remarquer que le cuivre existe aussi dans le sang de l'écrevisse, des mollusques, etc.

Digitized by Google

b. Composés cuivreux et cuivriques. — 1° Les *sels cuivreux* ne comprennent qu'un petit nombre de composés, savoir : l'hydrure cuivreux (V. § 53, p. 170), le chlorure, le bromure, l'iodure, l'oxyde et le sulfure. Ces composés sont très-instables.

Le *chlorure cuivreux* Cu^2Cl^2 s'obtient en chauffant une solution de chlorure cuivrique dans l'acide chlorhydrique avec de la tournure de cuivre. Le chlorure cuivrique passe à l'état de chlorure cuivreux, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique.

$$CuCl^2 + Cu = Cu^2Cl^2.$$

Le chlorure cuivreux, insoluble dans l'eau, se précipite sous forme d'une poudre blanche lorsqu'on étend d'eau la liqueur chlorhydrique. Ce sel est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque. Ces dissolutions jouissent de la propriété d'absorber l'oxyde de carbone. (V. § 78, p. 220.) La dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux absorbe également l'acétylène et d'autres carbures d'hydrogène.

L'*oxyde cuivreux* Cu^2O s'obtient en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec de la glucose. (V. *Glucose.*) Il constitue une poudre rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque. Cette dissolution est incolore, mais elle bleuit rapidement à l'air en absorbant de l'oxygène. *On obtient un précipité jaune d'hydrate cuivreux* $Cu^2O^2H^2$ *en précipitant par de la potasse les dissolutions cuivreuses, par exemple la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.* Cette réaction permet de distinguer les sels cuivreux des sels cuivriques.

2° Les *sels cuivriques* sont colorés en bleu ou en vert. Ce sont les sels de cuivre ordinaires.

L'*oxyde cuivrique* CuO s'obtient en chauffant du cuivre à l'air, ou bien en calcinant l'azotate cuivrique. C'est une poudre noire qu'on peut porter à une haute température sans qu'elle subisse d'altération. L'oxyde de cuivre cède au contraire facilement son oxygène lorsqu'on le chauffe avec du charbon, dans un courant d'hydrogène ou avec des substances organiques ; de là son emploi pour l'analyse des substances organiques. L'oxyde de cuivre est un anhydride basique faisant la double décomposition avec les acides.

Lorsqu'on précipite un sel cuivrique par de la potasse, on obtient un précipité bleu d'hydrate cuivrique CuO^2H^2 qui perd de l'eau et se transforme en oxyde de cuivre anhydre

Digitized by Google

noir, lorsqu'on fait bouillir la liqueur dans laquelle il est en suspension. L'hydrate cuivrique est soluble dans l'ammoniaque. La solution est d'un bleu très-intense.

c. Toxicologie. — Les sels de cuivre sont très-vénéneux [1]. Les contre-poisons à administrer sont : la limaille de fer qui précipite du cuivre métallique, ou l'albumine qui forme avec les sels de cuivre un coagulum insoluble.

La recherche du cuivre dans les organes se fait comme celle du plomb. On dissout le précipité de sulfure de cuivre dans l'acide azotique et l'on caractérise la solution d'azotate cuivrique, comme il est dit plus loin. De simples traces de cuivre ne sont pas suffisantes pour conclure à un empoisonnement, le cuivre se trouvant presque toujours en petite quantité dans l'économie. Le cuivre est d'ailleurs employé pour la fabrication d'ustensiles de cuisine. On a aussi ajouté des sels de cuivre, en petite quantité, au pain pour le rendre plus blanc et aux légumes verts conservés (pois, haricots) pour leur donner une nuance verte plus prononcée.

d. Caractères des sels cuivriques. — 1° *Les sels de cuivre sont précipités en noir par l'hydrogène sulfuré et par les sulfures alcalins.* Le précipité est du sulfure de cuivre (CuS). Ce sulfure est insoluble dans un excès de sulfure ammonique (2e section.) Il est très-altérable et se convertit à l'air humide en sulfate de cuivre. Aussi faut-il laver le précipité de sulfure de cuivre avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

2° *La potasse les précipite en bleu. Le précipité noircit par l'ébullition.* (V. *ibid.*, p. 309.)

La réaction n'a pas lieu en présence de certaines matières organiques (glucose, acide tartrique, albumine, etc.) Dans ce cas, il se développe une coloration bleue très-intense.

3° *L'ammoniaque en excès donne dans les sels de cuivre une coloration d'un beau bleu.*

4° *Le ferrocyanure de potassium les précipite en brun marron* (*ferrocyanure cuivrique*). La réaction est très-sensible.

5° *Lorsqu'on plonge une lame de fer dans une solution acidulée d'un sel de cuivre, elle se recouvre d'un dépôt rouge.*

Les sels de cuivre colorent les flammes en vert.

---

[1] D'après de récentes expériences de M. Galippe, l'ingestion des sels de cuivre serait moins dangereuse qu'on ne le croit généralement.

Digitized by Google

§ 143. — MERCURE.

Poids atomique : 200. — *Poids moléculaire* : 200.

a. Emploi en médecine. — Le mercure est employé en médecine, de même que les sels de mercure, à titre de purgatif, d'altérant et pour combattre la syphilis. On le prescrit quelquefois à l'intérieur, sous forme de pilules, mais on l'emploie surtout à l'extérieur, en frictions, sous forme de pommade. Lorsqu'on le triture avec de la graisse, le mercure se divise, *s'éteint* comme on dit. L'*onguent napolitain* ou *pommade mercurielle* est composé d'une partie de mercure et d'une partie de graisse.

b. Préparation. — Le mercure existe à l'état natif, mais on l'extrait surtout de son sulfure (*cinabre*) en grillant le minerai dans un courant d'air. Le soufre s'oxyde, passe à l'état d'anhydride sulfureux, tandis que le mercure, mis en liberté, distille et se condense dans des récipients.

c. Impuretés; purification. — Le mercure est rarement pur; il renferme presque toujours des métaux étrangers, plomb, étain, bismuth, cuivre.

Pour le purifier on le met en contact avec une petite quantité d'acide azotique étendu qui dissout les métaux étrangers. L'action est terminée au bout de 24 heures environ. Il faut avoir soin d'agiter de temps en temps le mélange. Après ce traitement, on lave le mercure à grande eau et on le fait sécher. (Codex.)

d. Propriétés. 1° Physiques. — Le mercure est liquide à la température ordinaire, opaque et possède l'éclat métallique. Il se solidifie à — 40°, bout à 360° et émet des vapeurs à toutes les températures. Sa densité est de 13,59. Il est insoluble dans l'eau.

2° Chimiques. Le mercure est inaltérable, à la température ordinaire. Il s'oxyde lentement à l'air vers 350°.

Le soufre, le chlore, le brome, l'iode s'unissent au mercure déjà à froid.

Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique agissent sur le mercure comme ils agissent sur le cuivre.

En présence de l'air, les dissolutions des chlorures alcalins agissent sur le mercure et le transforment lentement en sublimé corrosif, d'après la formule :

$$2\,NaCl + Hg + O + H^2O = HgCl^2 + 2\,NaOH.$$

Digitized by Google

Digitized by Google

Il existe sous trois formes différentes :

1° Le *calomel cristallisé* s'obtient en distillant le sulfate mercureux avec du chlorure de sodium (V. § 12, p. 50) et recueillant les cristaux qui se déposent dans les parties froides de l'appareil. On porphyrise le produit obtenu et on le lave à l'eau bouillante pour enlever un peu de sublimé corrosif qui souille toujours le calomel.

2° Le *calomel à la vapeur* se prépare en chauffant du chlorure mercureux en morceaux dans un tube de terre T

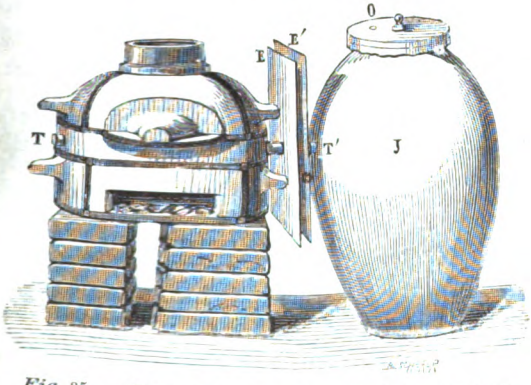


Fig. 35. — Préparation du calomel à la vapeur (1).

(V. *fig.* 35), et dirigeant les vapeurs dans un grand récipie froid J, où elles se condensent sans s'agglomérer. Le calom à la vapeur est en poudre impalpable. Son apparence encore cristalline.

3° Le *calomel par précipitation* ou *précipité blanc* s'obti en décomposant une solution d'azotate mercureux par u solution de chlorure de sodium (V. § 12, p. 50) et lav le précipité obtenu. Le précipité blanc est encore plus visé que le calomel à la vapeur et par conséquent plus a

b. Impuretés. — Le calomel contient souvent du c rure mercurique qui est soluble. La présence de sublim donc facile à constater. Il suffit de traiter le calomel p l'eau bouillante et de constater dans la liqueur filtrée l

(1) E, E', écrans destinés à empêcher le récipient de s'échauffer.

Digitized by Google

Les acides même les plus faibles favorisent cette action en s'emparant de la soude. On explique, par cette réaction, l'absorption du mercure métallique par la peau dans les frictions mercurielles. La sueur renferme en effet constamment du chlorure de sodium. Pour d'autres auteurs, l'absorption du mercure qui succède aux frictions mercurielles a lieu par pénétration du métal à l'état de vapeur à travers la peau et surtout dans les voies respiratoires. Nous savons, en effet, que le mercure émet des vapeurs à toutes les températures. La formation des vapeurs mercurielles se démontre à l'aide d'une feuille d'or qui blanchit, par suite de la formation d'amalgame. Les vapeurs mercurielles réduisent de plus les dissolutions salines de certains métaux précieux. Aussi du papier imprégné d'azotate d'argent, de chlorure de palladium, etc., noircit-il au contact des vapeurs de mercure. Ce dernier procédé est très-sensible et a servi à démontrer que le mercure émet des vapeurs, même lorsqu'il est solide.

Le mercure est diatomique comme le cuivre et comme lui il forme deux séries de composés, les uns dans lesquels entre l'atome de mercure Hg'', les autres dans lesquels entre le groupement diatomique $(Hg^2)''$, analogue au groupement $(Cu^2)''$.

Les premiers ont reçu les noms de combinaisons *au maximum, mercuriques* ou de *mercuricum;* les seconds sont dits combinaisons *au minimum, mercureuses* ou de *mercurosum.*

COMPOSÉS MERCUREUX.

§ 144. — Chlorure mercureux.

Hg^2Cl^2.

Synonymie : Calomel. Protochlorure de mercure. Précipité blanc.

a. Emploi en médecine; Préparation. — Le calomel est un purgatif cholalogue et un vermifuge. Les selles qu'il détermine ont une teinte verdâtre, herbacée, due probablement à la plus grande quantité de bile sécrétée. Le calomel est altérant à petites doses comme les autres sels de mercure.

Digitized by Google

Il existe sous trois formes différentes :

1° Le *calomel cristallisé* s'obtient en distillant le sulfate mercureux avec du chlorure de sodium (V. § 12, p. 50) et recueillant les cristaux qui se déposent dans les parties froides de l'appareil. On porphyrise le produit obtenu et on le lave à l'eau bouillante pour enlever un peu de sublimé corrosif qui souille toujours le calomel.

2° Le *calomel à la vapeur* se prépare en chauffant du chlorure mercureux en morceaux dans un tube de terre T

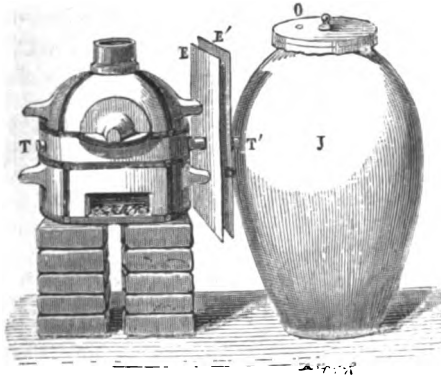


Fig. 35. — Préparation du calomel à la vapeur (1).

(V. *fig.* 35), et dirigeant les vapeurs dans un grand récipient froid J, où elles se condensent sans s'agglomérer. Le calomel à la vapeur est en poudre impalpable. Son apparence est encore cristalline.

3° Le *calomel par précipitation* ou *précipité blanc* s'obtient en décomposant une solution d'azotate mercureux par une solution de chlorure de sodium (V. § 12, p. 50) et lavant le précipité obtenu. Le précipité blanc est encore plus divisé que le calomel à la vapeur et par conséquent plus actif.

b. Impuretés. — Le calomel contient souvent du chlorure mercurique qui est soluble. La présence de sublimé est donc facile à constater. Il suffit de traiter le calomel par de l'eau bouillante et de constater dans la liqueur filtrée la pré-

(1) E, E', écrans destinés à empêcher le récipient de s'échauffer.

Digitized by Google

sence des sels mercuriques. (V. § 152, p. 320.) On y mélange aussi frauduleusement du sulfate de baryum ou d'autres poudres blanches. Le calomel non falsifié doit se volatiliser entièrement lorsqu'on le chauffe.

c. Propriétés. 1° Physiques. — Le calomel est un corps blanc qui cristallise en prismes lorsqu'on le sublime. Il se volatilise sans fondre entre 420 et 450°. Il est complétement insoluble dans l'eau.

La lumière le décompose lentement en sublimé corrosif et en mercure :

$$Hg^2Cl^2 = HgCl^2 + Hg.$$

Aussi devient-il gris à la lumière. Il faut donc le conserver dans des flacons opaques.

L'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins le transforment lentement en sublimé. L'action a lieu déjà vers 35-40°. En présence de l'air, des acides, des matières organiques, la transformation est plus rapide. C'est à l'action des chlorures alcalins qui se trouvent dans les sucs digestifs qu'il faut attribuer la dissolution d'une petite quantité du calomel ingéré. Aussi faut-il éviter l'ingestion de chlorure de sodium lorsqu'on prescrit le calomel à l'intérieur. La quantité de sublimé formé pourrait, en effet, devenir trop grande et empoisonner le malade.

L'ammoniaque, la potasse, la soude colorent le calomel en noir.

§ 145. — Iodure mercureux.

L'iodure mercureux, qui sert de base à un grand nombre de préparations pharmaceutiques, s'obtient en triturant du mercure et de l'iode avec un peu d'alcool. (V. § 20, p. 71.) On continue la trituration jusqu'à ce que le tout soit converti en une pâte verte. On introduit l'iodure mercureux dans un matras et on le lave à l'alcool pour lui enlever un peu d'iodure mercurique qui s'est formé en même temps.

L'iodure mercureux est une poudre d'un jaune verdâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'iodure de potassium le transforme en mercure et en iodure mercurique qui se dissout dans l'excès d'iodure de potassium. Les chlorures alcalins donnent naissance, en agissant sur l'iodure mercureux, à du sublimé corrosif.

Digitized by Google

§ 146. — Sels mercureux en général.

Les sels mercureux sont plus stables que les sels cuivreux, quoique leur transformation en sels mercuriques soit facile, comme on l'a vu. Ces composés sont isomorphes avec les composés cuivreux correspondants.

Caractères des sels mercureux. — 1° *L'acide chlorhydrique précipite en blanc les sels mercureux solubles.* Le précipité formé est du calomel Hg^2Cl^2. L'ammoniaque noircit ce précipité. (Car. dist. d'avec le chlorure d'argent et le chlorure de plomb.) La substance noire formée a reçu le nom de chloro-amidure mercureux. Sa composition est exprimée par la formule $\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\\H^4\end{matrix}\right\} Az^2Cl^2$, qui représente deux molécules de chlorure d'ammonium dans lesquelles quatre atomes d'hydrogène sont remplacés par deux molécules de mercurosum $(Hg^2)''$.

2° *L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins les précipitent en noir. Le précipité est insoluble dans un excès de sulfure ammonique et dans l'acide azotique.*

3° *La potasse les précipite en noir.* Le précipité est de l'oxyde mercureux qui se dédouble en oxyde mercurique et en métal.

4° *L'iodure de potassium donne avec les sels mercureux un précipité jaune verdâtre d'iodure mercureux.*

5° *Une lame de cuivre précipite les sels mercureux et se recouvre de mercure.* Par le frottement la lame de cuivre devient blanche, par suite de la formation d'amalgame. En la chauffant on volatilise le mercure et la lame reprend sa couleur.

COMPOSÉS MERCURIQUES.

§ 147. — Chlorure mercurique.

$HgCl^2$.

Synonymie : Sublimé corrosif.

Le sublimé corrosif (V. § 12, p. 50) entre dans la composition de plusieurs préparations pharmaceutiques. La *liqueur*

Digitized by Google

de Van Swieten, les *pilules de Dupuytren* renferment du chlorure mercurique.

Le sublimé corrosif est en masses blanches. Sa saveur est âcre et styptique. Il est très-vénéneux. Lorsqu'on le sublime, il cristallise en octaèdres. Il est soluble dans l'eau et sa solubilité croît avec la température. 100 parties d'eau dissolvent environ 7 parties de sublimé corrosif à 15° et 53 parties à 100°. Ce sel est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Lorsqu'on le fait cristalliser par refroidissement de sa dissolution dans l'eau bouillante, il est en prismes droits à base rhombe. Le chlorure mercurique fond vers 265° et bout vers 300°.

La dissolution de sublimé corrosif coagule l'albumine. Aussi le blanc d'œuf est-il le meilleur contre-poison du sublimé corrosif. Le coagulum formé par le sublimé corrosif et l'albumine est soluble dans les chlorures alcalins et dans les liqueurs alcalines. Il faut donc provoquer le vomissement après l'administration d'albumine dans les cas d'empoisonnement.

Enfin, le sublimé corrosif donne avec les chlorures alcalins des sels doubles ayant pour formule générale $HgCl^2 + 2MCl$. L'un de ces composés, le chlorure double d'ammonium et de mercure (*sel d'Alembroth*) est employé quelquefois, lorsqu'on veut dissoudre une forte proportion de sublimé corrosif dans l'eau. Ce sel double est, en effet, plus soluble que le sublimé corrosif.

§ 148. — Iodure mercurique.

HgI^2.

L'iodure mercurique agit comme l'iodure mercureux; mais il est plus vénéneux que ce dernier sel. Appliqué sur la peau, il est irritant et caustique.

On prépare ce sel en décomposant une molécule de sublimé corrosif en solution aqueuse par deux molécules d'iodure de potassium. (V. § 20, p. 71.)

$$HgCl^2 + 2IK = 2KCl + HgI^2.$$

Un excès de l'un ou de l'autre réactif redissout le précipité. La quantité d'iodure de potassium doit toutefois être

Digitized by Google

un peu supérieure à la quantité théoriquement nécessaire, pour que le précipité obtenu soit d'un beau rouge.

On constate la pureté de l'iodure mercurique à l'aide des essais suivants : il se volatilise entièrement sous l'influence de la chaleur et se dissout sans résidu dans l'alcool et dans l'iodure de potassium.

L'iodure mercurique est un précipité d'un beau rouge, très-légèrement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. Avec les iodures alcalins, il forme des iodures doubles solubles, $HgI^2 + 2MI$. Sous l'influence de la chaleur il devient jaune, entre en fusion et se sublime en cristaux jaunes. Ces cristaux redeviennent rouges par le refroidissement et plus rapidement lorsqu'on les frotte avec un corps dur. Ce sel est donc dimorphe.

§ 149. — Oxyde mercurique.

HgO.

Synonymie : Oxyde rouge de mercure. Précipité *per se*.

L'oxyde mercurique rouge est un escharotique et un stimulant qui entre dans la composition d'un grand nombre de pommades antiophthalmiques.

Cet oxyde se forme lorsqu'on chauffe le mercure à l'air. (V. § 3, p. 5.) On le prépare plus souvent en calcinant l'azotate mercurique (V. § 26, p. 103), qui lui-même s'obtient en dissolvant du mercure dans de l'acide azotique en excès. L'oxyde préparé par l'un de ces deux procédés est rouge.

On obtient une variété jaune d'oxyde mercurique en précipitant un sel mercurique soluble par de la potasse.

$$HgCl^2 + 2KOH = HgO + H^2O + 2KCl.$$

L'oxyde mercurique jaune est la base de l'*eau phagédénique jaune* qui s'obtient en versant du sublimé corrosif dans de l'eau de chaux en léger excès. Si l'on versait une base dans du sublimé corrosif en excès, il ne se formerait pas d'oxyde mercurique jaune, mais un oxychlorure brun.

L'oxyde mercurique jaune est plus divisé et plus facilement attaqué par les réactifs que l'oxyde rouge.

Digitized by Google

Les deux variétés d'oxyde mercurique sont très-peu solubles dans l'eau, qui n'en dissout pas $\frac{1}{20000}$ de son poids. La dissolution de chlorure de sodium agit sur l'oxyde mercurique. Il se forme du chlorure mercurique soluble et de la soude caustique. Aussi la liqueur devient-elle alcaline et si la quantité d'oxyde mercurique n'est pas trop considérable, ce composé entre complétement en dissolution. Lorsqu'on le chauffe à 400°, l'oxyde mercurique se décompose en mercure et en oxygène.

§ 150. — Sulfure mercurique.

HgS.

Synonymie : Cinabre, vermillon.

Il existe deux variétés de sulfure mercurique. Ce sel se trouve dans la nature en masses compactes rouges (cinabre). On peut le préparer artificiellement en chauffant un mélange de soufre et de mercure.

Si l'on traite un sel de mercure par de l'hydrogène sulfuré, il se précipite du sulfure mercurique noir. Le sulfure noir se transforme en cinabre rouge par la sublimation. On obtient aussi un sulfure noir, auquel on a donné le nom d'*œthiops minéral* (V. § 30, p. 115), en triturant du soufre avec du mercure. L'œthiops minéral a été employé en médecine comme purgatif et vermifuge. Il contient presque toujours du mercure métallique non encore attaqué. C'est à ce mercure qu'il faut attribuer l'action de l'œthiops; le sulfure mercurique est en effet complétement insoluble et inattaquable par la plupart des réactifs. L'œthiops minéral est donc une préparation dont les effets sont incertains.

Le sulfure mercurique se volatilise sans décomposition lorsqu'on le chauffe fortement. Lorsqu'on le calcine à l'air, il se convertit en mercure et en anhydride sulfureux. Ce sel est insoluble dans l'acide azotique ; l'eau régale le dissout rapidement.

Le cinabre est employé en peinture. On se sert également d'une variété de sulfure mercurique (vermillon) dont la couleur est plus belle, et qu'on obtient en triturant dans de certaines proportions et en présence d'eau du soufre, du

Digitized by Google

mercure et de la potasse. Il se forme d'abord une masse noire qui prend peu à peu une belle couleur rouge écarlate, par suite de l'action du sulfure de potassium qui s'est formé en même temps.

§ 151. — Azotate mercurique.

$(AzO^3)^2Hg$.

On emploie en médecine, comme caustique, de l'azotate mercurique en solution dans un excès d'acide azotique. Ce sel, qui porte le nom d'*azotate acide de mercure,* s'obtient en dissolvant à chaud du mercure dans un excès d'acide azotique.

§ 152. — Sels mercuriques en général.

a. Toxicologie. — Les sels de mercure sont toxiques, comme il a été dit. Le sublimé corrosif a occasionné le plus fréquemment des accidents, à cause de sa solubilité.

Dans la forme aiguë de l'empoisonnement, on arrive souvent à sauver la personne empoisonnée, lorsqu'on administre à temps de l'eau albumineuse. Le sulfure ferreux précipité peut aussi être employé comme contre-poison du sublimé corrosif en particulier et des sels de mercure en général. Il détermine, en effet, la formation de sulfure de mercure insoluble.

La forme lente de l'empoisonnement qui s'observe chez les ouvriers qui manient le mercure ou les préparations de mercure, est remarquable par ses symptômes. Les gencives se gonflent, l'haleine devient fétide, puis apparaît une salivation spéciale à cette intoxication. Des troubles nerveux sont également observés. On peut combattre la forme lente de l'empoisonnement par les sels de mercure en administrant de l'iodure de potassium, qui favorise l'élimination du mercure. Les sels de mercure sont d'ailleurs éliminés, comme les sels de plomb et de cuivre, par les urines et par les fèces.

Quant à la présence du mercure dans les matières suspectes, elle est indiquée si le précipité noir produit par

Digitized by Google

l'hydrogène sulfuré (V. *Arsenic, Plomb*) est insoluble dans l'acide azotique bouillant. On dissout le sulfure de mercure dans l'eau régale, on évapore à siccité, on reprend par l'eau distillée. On recherche la présence du mercure dans le liquide filtré, comme il est dit plus bas.

b. Caractères des sels mercuriques. — 1° *L'acide chlorhydrique ne les précipite pas.* (Car. dist. d'avec les sels mercureux.)

2° *L'hydrogène sulfuré et le sulfure ammonique les précipitent en noir.* Le précipité est d'abord jaune, puis brun et ne devient noir que sous l'influence d'une plus grande quantité d'hydrogène sulfuré. Il est insoluble dans l'acide azotique.

3° *La potasse les précipite en jaune.* (Car. dist. d'avec les sels mercureux.)

4° *L'ammoniaque détermine dans les sels mercuriques, non pas un précipité jaune d'oxyde mercurique, mais un précipité blanc de chloramidure mercurique,* ayant pour formule : $\left.\begin{matrix}Hg\,Cl\\Hg\,Cl\\H^2\end{matrix}\right\}Az,Cl$. Ce sel, encore connu sous le nom de précipité blanc des Allemands, est quelquefois employé en médecine, surtout en Allemagne.

5° *L'iodure de potassium précipite les sels mercuriques en rouge.* (Car. dist. d'avec les sels mercureux.) Le précipité est soluble dans un excès de réactif.

6° *Le chlorure stanneux réduit les sels mercuriques.* Il se forme d'abord du calomel et, sous l'influence d'un excès de chlorure stanneux, il se forme surtout à chaud du mercure métallique.

7° *Le cuivre se recouvre de mercure dans les dissolutions acidulées des sels mercuriques.*

§ 153. — Relations des métaux de la quatrième famille.

Les métaux de la quatrième famille, cuivre et mercure, se distinguent des autres métaux diatomiques par la propriété que possèdent leurs atomes de se doubler de manière à former des groupements $(Cu^2)''$, $(Hg^2)''$ diatomiques. Ils donnent deux séries de composés, les uns *au minimum,* spéciaux aux métaux de cette famille, les autres *au maximum* comparables aux composés des autres métaux diatomiques.

Digitized by Google

Les sels cuivreux et mercureux présentent entre eux la plus grande analogie ; ils sont isomorphes.

COMPOSÉS AU MINIMUM		COMPOSÉS AU MAXIMUM	
cuivreux.	mercureux.	cuivriques.	mercuriques.
Cu^2Cl^2	Hg^2Cl^2	$CuCl^2$	$HgCl^2$
Cu^2Br^2	Hg^2Br^2	$CuBr^2$	$HgBr^2$
Cu^2O	Hg^2O	CuO	HgO
Cu^2S	Hg^2S	CuS	HgS

MÉTAUX TRIATOMIQUES. — 5e FAMILLE.

§ 154. — OR.

Poids atomique : 197.

a. Emploi en médecine. — L'or et les sels d'or ne sont plus guère employés en médecine. Le chlorure d'or est caustique. Pris à l'intérieur, à haute dose, il agit comme poison corrosif. A doses plus faibles, le chlorure d'or ou le chlorure double d'or et de sodium ont été administrés contre les accidents syphilitiques secondaires. On préfère généralement, aujourd'hui, les composés mercuriels.

b. Extraction. — L'or se rencontre à l'état natif dans la nature. On l'isole des roches préalablement broyées et des sables qui le renferment, en lavant le minerai de façon à enlever les parties terreuses plus légères et traitant les parties plus denses par du mercure qui dissout l'or. L'amalgame formé est soumis à la distillation ; l'or reste comme résidu.

L'or ainsi obtenu est presque toujours mélangé d'argent et de cuivre. On le purifie en attaquant l'alliage par de l'acide sulfurique concentré et bouillant, qui dissout le cuivre et l'argent et est sans action sur l'or.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'or est un métal d'un beau jaune, qui entre en fusion vers 1,200°. Sa densité est

Digitized by Google

de 19,5. C'est le plus malléable des métaux. On peut le réduire en feuilles de $\frac{1}{13000}$ de millimètres. Vu par transmission, l'or est vert. Ce métal est mou; aussi faut-il l'allier au cuivre pour le travailler.

2° Chimiques. — L'or est inaltérable à l'air, à froid et à chaud, ne décompose l'eau à aucune température et n'est attaqué ni par les acides, ni par les bases. L'eau régale le dissout et le transforme en chlorure d'or. Le chlore et le brome l'attaquent également, même à froid.

Ce métal diffère des métaux étudiés jusqu'à présent en ce qu'il est triatomique et peut fonctionner comme monovalent. Il donne donc naissance à deux séries de composés; les uns saturés, les autres non saturés.

COMPOSÉS NON SATURÉS.	COMPOSÉS SATURÉS.
$AuCl$	$AuCl^3$
Protochlorure d'or.	Perchlorure d'or.
$AuBr$	$AuBr^3$
Protobromure d'or.	Perbromure d'or.
Au^2O	Au^2O^3
Protoxyde d'or.	Peroxyde d'or.
Au^2S	Au^2S^3
Protosulfure d'or.	Persulfure d'or.

Le *perchlorure d'or* est employé comme réactif. On l'obtient en dissolvant l'or métallique dans l'eau régale et évaporant la dissolution. On obtient ainsi un liquide qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline déliquescente. Le perchlorure d'or est facilement soluble dans l'eau; sa dissolution est jaune. Lorsqu'on le chauffe à 160°, le perchlorure d'or perd deux atomes de chlore et se transforme en protochlorure AuCl. Le perchlorure d'or en solution aqueuse se réduit facilement en présence des matières organiques ou en général des corps avides d'oxygène, quoiqu'il ne renferme pas ce métalloïde au nombre de ses éléments. Il est *oxydant indirect* à la manière du chlore. Ex :

$$\underbrace{2\,AuCl^3}_{\text{Perchlorure d'or.}} + 3\,\underbrace{\begin{matrix}CO,OH\\|\\CO,OH\end{matrix}}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{6\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{6\,CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{2\,Au}_{\text{Or.}}$$

Digitized by Google

La peau est colorée en violet par le chlorure d'or, par suite de la réduction de ce sel. Enfin, le chlorure d'or forme des chlorures doubles avec d'autres chlorures métalliques. Le chlorure d'or et de sodium a pour formule : $AuCl^3$, $NaCl + 2H^2O$. Il est jaune comme le chlorure d'or, soluble dans l'eau, mais plus difficilement réductible.

d. Caractères des sels d'or. — Les composés non saturés sont, en général, peu stables. Les composés saturés ou composés *auriques* se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *L'hydrogène sulfuré y produit, à froid, un précipité jaune-brun de persulfure d'or, soluble dans le sulfure ammonique* (1re section). Le persulfure d'or Au^2S^3 se comporte donc comme le sulfure d'arsenic et donne avec les sulfures alcalins de véritables sulfosels. (V. § 30, p. 117.)

2° *La potasse y détermine un précipité jaune-brun d'oxyde aurique, soluble dans un excès.* Le peroxyde d'or se dissout dans les acides en donnant des sels d'or peu stables, et dans les bases avec lesquelles il forme des aurates cristallisés. Il se comporte donc tantôt comme un anhydride basique, tantôt comme un anhydride acide.

3° *Le sulfate ferreux, l'acide oxalique, les matières organiques réduisent les sels d'or à l'état métallique.* Le précipité est ordinairement brun ; quelquefois l'or se dépose avec sa couleur jaune et dore les parois du vase. Le chlorure stanneux réduit également les sels d'or. Lorsque ce sel est mêlé avec du chlorure stannique, le précipité est d'un beau pourpre. On le nomme *pourpre de Cassius.* D'après Debray, le pourpre de Cassius serait une laque (V. *Alumine*) d'acide stannique colorée par de l'or métallique très-divisé.

MÉTAUX TÉTRATOMIQUES. — 6e FAMILLE.

§ 155. — FER.

a. Emploi en médecine. — Le fer est employé en médecine à l'état métallique. On se sert de la *limaille de fer,* du *fer réduit par l'hydrogène* et du *fer réduit par l'électricité.* Les sels de fer sont astringents, toniques, coagulants,

Digitized by Google

hémostatiques et reconstituants. Les préparations insolubles dans l'eau, le fer métallique, les oxydes de fer, etc., qui ne pénètrent que lentement dans la circulation, après avoir été dissous en partie par l'acide libre du suc gastrique, possèdent surtout l'action reconstituante et favorisent l'hématopoièse. Les sels de fer qui dérivent d'acides puissants, comme le perchlorure de fer, sont astringents et coagulants. Le fer fournit à la matière médicale un grand nombre de produits. Les ferrugineux sont, en effet, d'une efficacité inconstestée dans le traitement de la chlorose et de l'anémie, maladies dans lesquelles les globules rouges, dont le fer est un des éléments constituants, sont en quantité insuffisante.

b. Extraction; préparation. — Les principaux minerais de fer sont les oxydes et le carbonate de ce métal. On en extrait le fer, dans l'industrie, en réduisant les minerais par le charbon :

$$Fe^2O^3 + 3C = 3CO + 2Fe.$$

Le fer en s'unissant au charbon donne de la *fonte*. On peut transformer la fonte en *fer doux*, qui seul est employé en médecine, en maintenant la fonte en fusion dans un fort courant d'air qui brûle le charbon que renferme la fonte. Cette opération porte le nom d'*affinage de la fonte*. La fonte est plus facilement fusible que le fer doux. Celui-ci renferme toujours encore quelques impuretés : carbone, silicium, soufre, arsenic.

1° La *limaille de fer préparée* s'obtient en divisant du fer doux à l'aide d'une lime d'acier. On obtient ainsi une poudre grossière qu'on conserve dans des flacons secs et bien bouchés. (Codex.)

2° La *limaille de fer porphyrisée* se prépare en porphyrisant par petites portions et à sec la limaille de fer préparée, jusqu'à ce qu'elle soit réduite en une poudre impalpable. La limaille porphyrisée est très-oxydable et doit être conservée dans des flacons secs et bien bouchés. (Codex.)

3° Le *fer réduit par l'hydrogène* s'obtient en disposant dans un tube de porcelaine T du peroxyde de fer desséché, qu'on prépare en précipitant du perchlorure de fer par de l'ammoniaque, et faisant passer sur cet oxyde ferrique un courant d'hydrogène qu'il faut avoir soin de purifier. Quand l'air est entièrement expulsé, on chauffe le tube au rouge

Digitized by Google

sombre. Il se forme de l'eau qui s'échappe en E, et du fer métallique reste dans le tube. Plusieurs précautions sont nécessaires pour obtenir une bonne préparation. Il faut

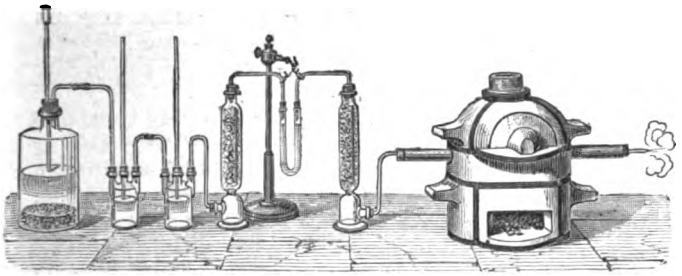


Fig. 36. — Préparation du fer réduit.

d'abord que l'hydrogène soit exempt d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène arsénié, etc. Ces gaz sont, en effet, décomposés par la chaleur, et le soufre et l'arsenic provenant de cette décomposition s'uniraient au fer et souilleraient la préparation. Il faut donc avoir soin de purifier l'hydrogène en le faisant passer dans une série de flacons laveurs et de tubes en U contenant du sublimé corrosif, de l'acétate de plomb, de la potasse, etc. (V. § 9, p. 32.) Il est aussi important de chauffer le tube T au rouge sombre. En effet, si la réduction a lieu au-dessous du rouge, le fer réduit est noir et dans un état de division très-grand. Il s'oxyde alors à l'air avec une telle énergie qu'il est porté au rouge; on le dit *pyrophorique*. Si la réduction s'opère au rouge vif, le produit s'agglutine et devient moins soluble.

Le fer réduit doit être d'un gris foncé. Il n'a pas les qualités de pureté qu'on lui croyait. Il ne renferme guère que 87 p. 100 de fer métallique. Il se forme dans sa préparation un oxyde Fe^2O irréductible par la chaleur. Lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique, l'hydrogène qui se dégage est rarement inodore. Le fer réduit est de plus très-oxydable et se dissout difficilement dans les acides étendus. Il est rare de trouver dans les pharmacies un produit qui se dissolve facilement. D'ailleurs sa préparation est difficile et longue et le produit n'est pas constamment le même. Aussi le fer réduit par l'hydrogène est-il de moins en moins employé en médecine.

Digitized by Google

4° Le *fer réduit par l'électricité* a, sur le produit précédent, l'avantage d'être très-pur et de se dissoudre plus facilement dans les acides dilués. On le prépare en faisant passer un courant électrique à travers une solution de chlorure ferreux. Le pôle négatif de la pile est en communication avec des plaques d'acier qui plongent dans le liquide et sur lesquelles le fer vient se déposer. On le sèche et on le porphyrise. (Collas.)

c. **Propriétés.** 1° Physiques. — Le fer est un métal gris bleuâtre, doué de l'éclat métallique, ductile, malléable et très-tenace. Sa densité varie entre 7,2 et 7,9. Il est attirable à l'aimant. Sa texture est cristalline. Il entre en fusion vers 1,600°. Au rouge blanc il se ramollit et jouit alors de la propriété de se souder à lui-même lorsqu'on le martèle.

L'*acier* est du fer renfermant du carbone, mais en moindre quantité que la fonte. Il devient très-dur par la *trempe*. Cette opération consiste à refroidir brusquement l'acier chauffé au rouge cerise.

2° Chimiques. — Le fer est inoxydable à l'air sec et à la température ordinaire. Au rouge le fer s'oxyde et se convertit en un oxyde Fe^3O^4 (oxyde des battitures). Lorsque le fer est très-divisé, il s'oxyde à l'air en dégageant une quantité de chaleur telle qu'il est porté au rouge (fer pyrophorique). Le fer décompose rapidement l'eau au rouge. (V. § 9, p. 30.) Il s'oxyde lentement à l'air humide et se convertit en hydrate de peroxyde de fer (rouille), par suite de la décomposition de l'eau dont l'oxygène se porte sur le fer, tandis que l'hydrogène naissant s'unit en partie à l'azote de l'air atmosphérique et fournit un peu d'ammoniaque dont la rouille est toujours imprégnée.

Le fer s'unit directement à un grand nombre de métalloïdes, chlore, brome, iode, soufre. Les acides sulfurique et chlorhydrique et un grand nombre d'acides organiques sont décomposés par le fer avec dégagement d'hydrogène. Dans l'acide azotique concentré le fer devient *passif*. (V. § 46, p. 152.)

Le fer est tétratomique et donne naissance à deux séries de composés. Dans les uns, l'atome de fer se comporte comme bivalent, quoique tétratomique. Ces composés sont dits composés au *minimum, ferreux* ou de *ferrosum*. Les sels ferreux ressemblent, par leur constitution, aux sels des métaux diatomiques. Ils sont isomorphes avec les sels de zinc et de magnésium. Dans les autres, l'atome de fer tétrato-

Digitized by Google

mique se soude à un autre atome de fer et forme un groupement Fe^2 hexatomique, par suite de l'échange d'une atomicité entre les deux atomes de fer :

$$(\equiv Fe\text{--}Fe \equiv) = (Fe^2)^{vi}.$$

Les composés qui renferment le groupement $(Fe^2)^{vi}$ sont dits au *maximum, ferriques* ou de *ferricum.*

COMPOSÉS FERREUX.	COMPOSÉS FERRIQUES.
$FeCl^2$	Fe^2Cl^6
Chlorure ferreux.	Chlorure ferrique.
FeO	Fe^2O^3
Oxyde ferreux.	Oxyde ferrique.
FeO^2H^2	$Fe^2O^6H^6$
Hydrate ferreux.	Hydrate ferrique.
$FeSO^4$	$Fe^2(SO^4)^3$
Sulfate ferreux.	Sulfate ferrique.

Les composés ferreux ne sont pas saturés, puisque l'atome de fer tétratomique n'y est que bivalent. Lorsqu'on veut les saturer, on n'obtient pas de composé dans lequel l'atome de fer entre seul comme élément tétratomique; mais bien un composé ferrique dans lequel entre le groupement ferricum $(Fe^2)^{vi}$.

La tétratomicité des métaux de la famille du fer a pourtant été démontrée directement pour l'un de ces métaux, le manganèse. (V. § 166, p. 336.)

COMPOSÉS FERREUX.

§ 156. — Chlorure ferreux.

$FeCl^2$.

Le chlorure ferreux s'obtient à l'état anhydre en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique sec sur du fer porté au rouge dans un tube de porcelaine.

$$Fe + 2HCl = FeCl^2 + H^2.$$

Digitized by Google

Le chlorure ferreux anhydre est en écailles blanches, nacrées, volatiles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on soumet à l'évaporation la dissolution aqueuse de chlorure ferreux, il se dépose des cristaux volumineux ayant pour formule : $FeCl^2 + 4H^2O$. On prépare ces cristaux en dissolvant de la limaille de fer dans de l'acide chlorhydrique étendu, filtrant et évaporant la dissolution. Les cristaux de chlorure ferreux sont verdâtres. Ils perdent leur eau de cristallisation lorsqu'on les chauffe; mais en même temps une partie de l'eau est décomposée, et de l'oxyde ferrique prend naissance. La dissolution de chlorure ferreux s'altère à l'air en absorbant de l'oxygène et se convertit en oxychlorure ferrique : $4FeCl^2 + O^2 = 2Fe^2Cl^4O$. Le chlore transforme le chlorure ferreux en chlorure ferrique.

§ 157. — Iodure ferreux.

FeI^2.

Synonymie : Protoiodure de fer.

L'iodure ferreux est fréquemment employé en médecine. On le prescrit sous forme de sirop ou en pilules (*Pilules de Blancard*).

On prépare l'iodure ferreux en triturant de l'iode et du fer sous l'eau. On chauffe légèrement; la liqueur se colore d'abord en brun, l'iodure ferreux déjà formé dissolvant une certaine quantité d'iode. Dès que la décoloration est complète et que le liquide ne présente plus que la teinte verte des sels ferreux, on filtre et l'on évapore rapidement. Par évaporation partielle et refroidissement de la liqueur, il se dépose des cristaux verts d'iodure ferreux hydraté $FeI^2 + 4H^2O$.

On continue souvent l'évaporation après avoir ajouté quelques lames de fer qui empêchent l'oxydation du sel, jusqu'à ce que le liquide se prenne en masse par le refroidissement. On coule alors l'iodure ferreux sur des plaques de faïence et quand il est pris en masse, on l'enferme dans des flacons secs et bien bouchés.

L'iodure ferreux est déliquescent et très-altérable. Sa dissolution s'oxyde à l'air et de l'oxyiodure ferrique inso-

Digitized by Google

luble s'en sépare. Il est essentiel, pour l'usage médical, que l'iodure ferreux ne soit pas altéré. Il doit être entièrement soluble. On évite l'altération en ajoutant à l'iodure ferreux du miel ou du sucre, corps réducteurs qui s'opposent à son oxydation. On peut alors le façonner en pilules qu'on recouvre d'une couche de sucre ou de baume de Tolu.

§ 158. — Oxyde ferreux.

FeO.

On obtient de l'oxyde ferreux, sous forme d'une poudre blanche, en réduisant au rouge du peroxyde de fer par l'oxyde de carbone. Lorsqu'on traite un sel ferreux par de la potasse, il se forme un précipité blanc d'hydrate ferreux (FeO^2H^2), très-altérable à l'air, qui verdit rapidement, puis brunit en se transformant en hydrate ferrique. Cet oxyde est un anhydride basique.

§ 159. — Sulfure ferreux.

FeS.

Le sulfure ferreux précipité est un excellent contre-poison du cuivre, du mercure, du plomb et, en général, des métaux de la deuxième section, qu'il convertit en sulfures insolubles. On prépare le sulfure de fer, par voie sèche, en chauffant un mélange de soufre et de fer, et coulant le sulfure de fer en fusion sur des plaques de fonte. Le composé ainsi obtenu est noir, dur et cassant. Il sert dans les laboratoires à préparer de l'hydrogène sulfuré.

Par voie humide, on obtient du sulfure ferreux, sous forme d'un précipité noir, pulvérulent, très-oxydable, en traitant un sel ferreux par un sulfure alcalin (sulfure d'ammonium ou monosulfure de potassium).

Le *bisulfure ferreux* FeS^2 constitue la pyrite de fer, qui est abondamment répandue dans la nature. (V. § 27, p. 107.)

On la rencontre sous deux modifications : la *pyrite cubique* est jaune et très-commune, la *pyrite prismatique* est blanche et plus rare. Cette dernière modification est plus oxydable que la première.

Digitized by Google

§ 160. — Sulfate ferreux.

SO^4Fe.

Synonymie : Vitriol vert.

Le sulfate ferreux se prépare en dissolvant du fer dans de l'acide sulfurique étendu. L'industrie prépare de grandes quantités de ce sel en grillant les pyrites naturelles. Le sulfate de fer du commerce renferme fréquemment du cuivre et du sulfate ferrique. Pour le purifier, on le dissout dans l'eau et on ajoute à la solution de la tournure de fer, et un peu d'acide sulfurique. Le cuivre se dépose sur le fer, et l'hydrogène qui se dégage réduit le sulfate ferrique. On filtre la liqueur bouillante. Par le refroidissement on obtient du sulfate ferreux cristallisé.

Le sulfate ferreux est en cristaux verts qui renferment sept molécules d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe à 300°, il perd son eau de cristallisation et devient anhydre. Il est alors blanc. A 100° déjà, il perd six molécules d'eau. Au rouge, le sulfate ferreux se décompose en anhydride sulfureux, anhydride sulfurique et peroxyde de fer :

$$2\,FeSO^4 = SO^3 + SO^2 + Fe^2O^3.$$

Les cristaux et la dissolution de sulfate ferreux s'altèrent à l'air en absorbant de l'oxygène. Il se forme du sulfate ferrique basique. Les oxydants le décomposent rapidement.

Le sulfate ferreux absorbe le bioxyde d'azote et se colore alors en brun. (V. § 46, p. 152.) Ce sel sert à désinfecter les fosses d'aisances. Il transforme en effet le sulfure ammonique en sulfure ferreux.

§ 161. — Carbonate ferreux.

CO^3Fe.

Le carbonate ferreux est fréquemment employé en médecine. Il constitue la base des pilules de Blaud et de Vallet.

On le prépare en précipitant une solution de sulfate

Digitized by Google

ferreux par du carbonate de sodium. Le précipité est blanc verdâtre, mais s'altère rapidement à l'air en dégageant de l'anhydride carbonique et se convertissant en oxyde ferrique rouge-brun. On prévient l'oxydation du carbonate ferreux en y ajoutant du sucre ou de la gomme.

Le carbonate ferreux, insoluble dans l'eau, est soluble dans l'eau chargée d'anhydride carbonique; il se trouve ainsi en dissolution dans un grand nombre d'eaux minérales ferrugineuses.

§ 162. — Sels ferreux en général.

Les sels ferreux sont verts et s'altèrent rapidement à l'air. On peut les transformer en sels ferriques en ajoutant à leur solution un excès de l'acide dont le sel dérive, et l'oxydant à l'aide du chlore.

Caractères des sels ferreux. — On reconnaît les sels ferreux aux caractères suivants :

1° *L'hydrogène sulfuré ne les précipite pas;*

2° *Le sulfure ammonique donne, dans les solutions neutres des sels ferreux, un précipité noir de sulfure ferreux* (3e section);

3° *Le carbonate de soude, la potasse, l'ammoniaque, les précipitent en blanc verdâtre.* (Car. dist. d'avec les sels ferriques.) Le précipité est du carbonate ferreux ou de l'hydrate ferreux;

4° *Le ferrocyanure de potassium les précipite en blanc. Le précipité bleuit rapidement à l'air* (V. *Cyanures*);

5° *Le ferricyanure de potassium les précipite en bleu* (car. dist. d'avec les sels ferriques);

6° *Le tannin et le sulfocyanure de potassium sont sans action sur les sels ferreux.* (Car. dist. d'avec les sels ferriques.)

COMPOSÉS FERRIQUES.

§ 163. — Chlorure ferrique.

Fe^2Cl^6.

Le chlorure ferrique en dissolution est très-fréquemment employé comme hémostatique. On le prescrit aussi à l'in-

Digitized by Google

térieur contre les tendances hémorrhagiques ou simplement à titre de ferrugineux, soit en solution aqueuse, soit en dissolution dans l'éther.

On prépare ce sel en dissolvant du fer dans de l'acide chlorhydrique étendu et faisant passer un courant de chlore (V. § 162, p. 331) dans la dissolution du chlorure ferreux obtenu (V. *fig.* 37). Lorsque tout le protochlorure a été

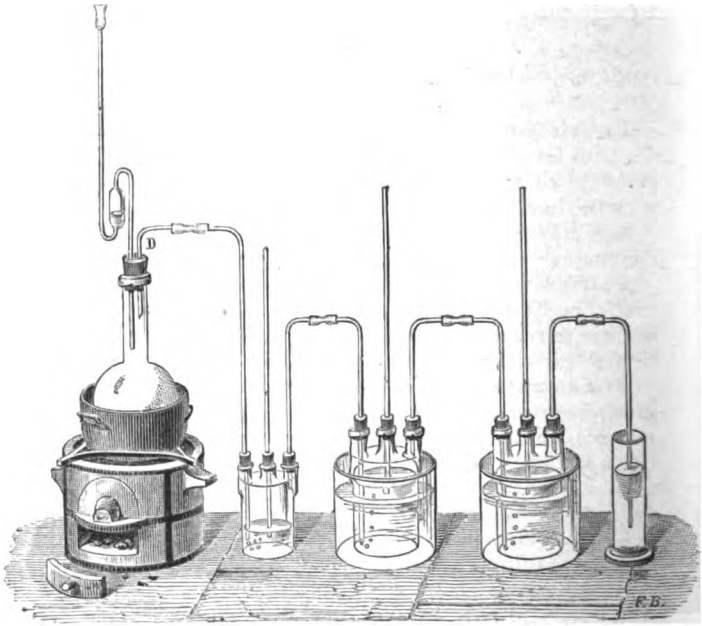


Fig. 37. — Appareil pour la préparation du perchlorure de fer.

transformé en perchlorure, ce qui a lieu lorsqu'un échantillon de la liqueur ne précipite plus en bleu par le ferricyanure de potassium, on chauffe la solution à 50° en y faisant passer un courant d'air. On chasse ainsi l'excès de chlore. Il suffit alors d'étendre d'eau ou de concentrer la liqueur, suivant le cas, de manière à l'amener à 30° Baumé. (Codex.)

Le chlorure ferrique anhydre s'obtient en paillettes bril-

Digitized by Google

lantes, couleur d'ailes de cantharides, en faisant passer un courant de chlore sur du fer chauffé au rouge. Le chlorure ferrique se condense dans une allonge.

Ce sel est volatil, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

La solution aqueuse est jaune. La solution officinale est désignée sous le nom de *perchlorure de fer liquide*. Par concentration, elle laisse déposer des cristaux jaunes de perchlorure de fer hydraté renfermant quatre ou six molécules d'eau de cristallisation. La solution de chlorure ferrique dissout de fortes proportions d'oxyde ferrique, précipite la gomme et coagule l'albumine; mais le coagulum est soluble dans un excès de perchlorure de fer. C'est à cette propriété que possède le perchlorure de fer de coaguler l'albumine, que ce sel doit d'être hémostatique.

§ 164. — Oxydes et hydrates ferriques.

a. Préparation. — *a*) 1° L'*oxyde ferrique* Fe^2O^3 s'obtient par la calcination du sulfate ferreux (V. § 26, p. 103). On le désigne souvent sous le nom de *colcothar*.

2° Sous le nom de *safran de Mars astringent*, on employait autrefois en médecine une variété d'oxyde ferrique qu'on obtient en calcinant au rouge des hydrates ferriques, notamment le safran de Mars apéritif.

b) 3° L'*hydrate ferrique* $Fe^2O^3 + 3H^2O = FeO^6H^6$ se prépare en versant une solution étendue de perchlorure de fer dans un excès d'ammoniaque. On lave par décantation le précipité obtenu. (Codex.) L'hydrate ferrique est gélatineux. Il constitue le meilleur contre-poison de l'anhydride arsénieux (V. § 60, p. 187). La précipitation ne doit pas être faite à l'aide de la potasse ou de la soude, car l'hydrate ferrique retiendrait une certaine quantité d'alcali.

4° L'hydrate ferrique perd une partie de son eau lorsqu'on le dessèche dans le vide. Il répond alors à la formule : $2Fe^2O^3 + 3H^2O$. La *rouille* et le *safran de Mars apéritif* ont la même composition. Ce dernier corps s'obtient en desséchant sur des toiles, à la température ordinaire et à l'air libre, du carbonate ferreux. Celui-ci perd peu à peu son anhydride carbonique, fixe de l'oxygène et se transforme en hydrate ferrique.

Digitized by Google

L
clas
fois
sép
com
le n
a
mer
des
mu
L
pu
de
po
C
siu
se t
d'u
obt
d'a
(Co
e
ren
ge
ref
po
lit
m
im
d
I
a

Digitized by Google

néral.

me rougeâtre
ts réducteurs
ille de fer, ra
ux. Ex :

O^4Fe.

rogène sulfure
s qu'il se pré-

$^{34}Fe + S$.

dissolutions des
ferreux mêlé de

soude, les préci-
rreux.) Le pré-

ns les sels fer-

e en vert. (Car

re en rouge d
diet. d'avec le

SE.

animale, en t
-t-on quelqu
anganeux co

très-haute

Il ne fond q

Digitized by Google

b. Propriétés. — 1° Le *colcothar* est une poudre amorphe, d'un rouge-brun, insoluble dans l'eau. C'est un anhydride basique. Toutefois, les acides puissants seuls le dissolvent en le transformant en sels ferriques. L'hydrogène et le charbon réduisent facilement l'oxyde ferrique.

2° Le *safran de Mars astringent* disparaît aujourd'hui des formulaires. Il ne diffère du colcothar que par son état d'agrégation.

3° L'*hydrate ferrique* est un précipité gélatineux, brun, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides. Lorsqu'on le conserve pendant quelque temps dans l'eau, le précipité n'est plus gélatineux et se dissout moins facilement dans les acides. Récemment préparé, l'hydrate ferrique est également soluble dans le sirop de sucre. On a proposé de l'administrer à l'intérieur sous forme de *saccharate de fer*.

A l'hydrate ferrique $Fe^2O^6H^6$ correspondent des anhydrides. L'un d'eux ($Fe^2O^4H^2$), qui dérive de l'hydrate normal par perte de deux molécules d'eau : $Fe^2O^6H^6 - 2H^2O = Fe^2O^4H^2$, fait fonction d'acide. Du moins on connaît un sel ferreux de cet hydrate : c'est l'*oxyde de fer magnétique* $Fe^2O^4 = Fe^2O^4Fe$. Cet oxyde porte encore le nom d'*oxyde ferroso-ferrique*. Il existe dans la nature et constitue les aimants naturels. On obtient artificiellement un oxyde ferroso-ferrique, qu'on a employé en médecine sous le nom d'*æthiops martial*, en oxydant de la limaille de fer en présence de l'air et de l'eau ou, mieux encore, en versant dans une dissolution bouillante de carbonate de sodium, une dissolution renfermant un mélange de sulfate ferreux et de sulfate ferrique dans le rapport des poids moléculaires de ces deux sels. Si, inversement, l'on versait le carbonate de sodium dans ce mélange, il se précipiterait d'abord de l'hydrate ferrique, puis du carbonate ferreux et pas d'oxyde ferroso-ferrique.

Enfin, lorsqu'on dirige un courant de chlore à travers une dissolution de potasse tenant en suspension de l'hydrate ferrique, on obtient un sel rouge ayant pour formule : FeO^4K^2. Le ferrate de potassium correspond au manganate de potassium MnO^4K^2 et au sulfate de potassium SO^4K^2. L'acide ferrique FeO^4H^2 et l'anhydride ferrique FeO^3 n'ont pas été isolés.

Quand on cherche à isoler l'acide ferrique, il se décompose en peroxyde de fer, eau et oxygène.

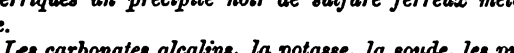
Digitized by Google

§ 165. — Sels ferriques en général.

Les sels ferriques en solution sont d'un jaune rougeâtre; quelquefois ils sont tout à fait rouges. Les agents réducteurs, acide sulfhydrique, hydrogène naissant, limaille de fer, ramènent les sels ferriques à l'état de sels ferreux. Ex :

$$(SO^4)^3Fe^2 + H^2 = SO^4H^2 + 2SO^4Fe.$$

Caractères des sels ferriques. — 1° *L'hydrogène sulfuré les réduit à l'état de sels ferreux, en même temps qu'il se précipite du soufre.* Ex :



$$(SO^4)^3Fe^2 + H^2S = SO^4H^2 + 2SO^4Fe + S.$$

2° *Le sulfure ammonique donne dans les dissolutions des sels ferriques un précipité noir de sulfure ferreux mêlé de soufre.*

3° *Les carbonates alcalins, la potasse, la soude, les précipitent en brun.* (Car. dist. d'avec les sels ferreux.) Le précipité est de l'hydrate ferrique.

4° *Le ferrocyanure de potassium donne dans les sels ferriques un précipité bleu.* (Bleu de Prusse.)

5° *Le ferricyanure de potassium les colore en vert.* (Car. dist. d'avec les sels ferreux.)

6° *Le sulfocyanure de potassium les colore en rouge de sang, le tannin les précipite en noir.* (Car. dist. d'avec les sels ferreux.)

§ 166. — MANGANÈSE.

Poids atomique : 55.

Le manganèse se trouve dans l'économie animale, en très-petite quantité, à côté du fer. Aussi emploie-t-on quelquefois en médecine le carbonate et le sulfate manganeux comme succédanés du fer.

On obtient ce métal en réduisant, à une très-haute température, l'un de ces oxydes par le charbon.

Le manganèse est gris, cassant, très-dur. Il ne fond qu'aux

Digitized by Google

températures les plus élevées qu'on puisse produire. Enfin, il s'oxyde facilement à l'air et décompose l'eau à 100°.

Le manganèse est tétratomique. Comme le fer, ce métal donne naissance à deux séries de composés. Les uns, *au minimum* ou *manganeux,* renferment l'atome de manganèse Mn qui fonctionne comme bivalent; les autres, *au maximum* ou *manganiques,* renferment le groupement hexatomique $(Mn^2)^{vi}$. Mais les sels manganeux sont plus stables que les sels ferreux; les sels manganiques, au contraire, sont moins stables que les sels ferriques.

La tétratomicité du manganèse a d'ailleurs été démontrée directement par Nicklès, qui a pu obtenir un tétrachlorure de manganèse $MnCl^4$. Ce tétrachlorure est instable et se décompose rapidement en chlorure de manganèse et en chlore; mais il forme avec l'éther une combinaison moléculaire assez stable. Le tétrafluorure de manganèse est beaucoup plus stable que le tétrachlorure.

§ 167. — Composés oxygénés du manganèse.

On connaît plusieurs combinaisons oxygénées du manganèse et dont quelques-unes sont importantes.

1° L'*oxyde manganeux* MnO s'obtient, sous forme d'une poudre verte, en faisant passer un courant d'hydrogène sur du bioxyde de manganèse qu'on chauffe légèrement. L'hydrate manganeux est un précipité blanc, instable, qui se transforme rapidement à l'air en hydrate manganique; il se précipite lorsqu'on ajoute un alcali à la dissolution d'un sel manganeux.

2° Le *bioxyde de manganèse* MnO^2 se trouve dans la nature (pyrolusite) en masses cristallines noirâtres. Cet oxyde est très-employé dans l'industrie pour la fabrication du chlore. (V. § 10, p. 35.) Il sert à préparer tous les autres composés du manganèse.

3° L'*oxyde manganique* Mn^2O^3 se trouve également dans la nature (*braunite, acerdèse*). Les acides le dissolvent en donnant naissance à des sels manganiques rouges, peu stables. Le sulfate manganique acquiert de la stabilité en présence des sulfates alcalins, avec lesquels il se combine en donnant naissance à des aluns de manganèse. (V. § 37, p. 131.)

Digitized by Google

4° L'*oxyde rouge de manganèse* ou *oxyde manganoso-manganique* Mn^3O^4 se forme lorsqu'on chauffe les autres oxydes de manganèse (V. § 23, p. 77). Il est analogue à l'oxyde ferroso-ferrique et peut s'écrire $(Mn^2)''O^4Mn''$.

5° L'*acide manganique* MnO^4H^2 n'a pas été isolé, mais on connaît le manganate de potassium MnO^4K^2 correspondant au ferrate de potassium FeO^4K^2. Ce sel s'obtient en chauffant fortement du peroxyde de manganèse MnO^2 avec de la potasse. Il est en prismes verts. Il est soluble dans l'eau alcaline et donne alors une coloration verte. Mais l'eau pure et les acides même les plus faibles le décomposent en le transformant en peroxyde de manganèse ou, s'il y a un acide en présence, en un sel manganeux et en permanganate de potassium qui est rouge :

$$\underbrace{3\,MnO^4K^2}_{\text{Manganate de potassium.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{4\,KOH}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{MnO^2}_{\text{Peroxyde de manganèse.}} + \underbrace{2\,MnO^4K}_{\text{Permanganate de potassium.}}$$

Le permanganate de potassium repasse à l'état de manganate vert lorsqu'on le traite par les alcalis. Ce changement de coloration a fait donner au manganate de potassium le nom de *caméléon minéral*.

6° Le *permanganate de potassium* a été employé surtout à l'extérieur, dans le pansement des plaies, comme désinfectant et antiseptique. On le prépare en chauffant au rouge un mélange de bioxyde de manganèse, de potasse et de chlorate de potassium. On reprend la masse refroidie et on la filtre sur de l'amiante. Ce sel est en cristaux presque noirs, solubles dans environ quinze fois leur poids d'eau. La solution aqueuse du permanganate de potassium est d'un beau pourpre.

Le permanganate de potassium est un oxydant énergique qui abandonne facilement de l'oxygène aux corps réducteurs.

Le papier décompose rapidement la solution de ce sel. Aussi faut-il filtrer la dissolution de permanganate de potassium sur de l'amiante. C'est cette action oxydante qui fait employer le permanganate de potassium en chimie comme réactif et en médecine comme désinfectant et antiseptique.

Sous l'influence de la potasse, le permanganate de potassium se convertit en manganate vert :

Digitized by Google

$$\underbrace{4\,MnO^4K}_{\text{Permanganate de potassium.}} + \underbrace{4\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{4\,MnO^4K^2}_{\text{Manganate de potassium.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}}$$

Enfin, lorsqu'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur du permanganate de sodium, il se forme de l'oxygène, du peroxyde de manganèse et de la soude :

$$2\,MnO^4Na + H^2O = 2\,MnO^2 + 2\,NaOH + O^2.$$

Le mélange de peroxyde de manganèse et de soude régénère le permanganate de sodium lorsqu'on le chauffe fortement dans un courant d'air ; d'où un moyen de préparer de grandes quantités d'oxygène. (Tessier du Motay.)

§ 168. — Sels de manganèse en général.

Nous avons déjà dit que les sels manganiques sont peu stables ; les sels manganeux nous occuperont donc exclusivement.

Ils sont légèrement rosés et se préparent tous en partant du carbonate de manganèse. Le carbonate de manganèse s'obtient en décomposant, par du carbonate de sodium, le chlorure manganeux, produit accessoire de la fabrication du chlore.

Le sulfate manganeux cristallise avec sept molécules d'eau comme le sulfate ferreux.

Caractères des sels de manganèse. — Les sels de manganèse se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *L'hydrogène sulfuré ne précipite pas leur dissolution.*

2° *Le sulfure ammonique donne, dans les solutions des sels de manganèse, un précipité, couleur de chair, de sulfure de manganèse.*

3° *La potasse et la soude les précipitent en blanc.* Le précipité est de l'hydrate manganeux qui s'altère et brunit rapidement à l'air.

4° *Lorsqu'on calcine un sel de manganèse avec un mélange de carbonate et d'azotate de potassium, on obtient une masse verte de manganate de potassium.*

5° *Enfin, lorsqu'on fait bouillir leur dissolution avec du peroxyde de plomb et de l'acide azotique, on obtient une co-*

Digitized by Google

loration pourpre, par suite de la formation d'acide permanganique.

§ 169. — CHROME.

Découvert en 1797 par Vauquelin. — *Poids atomique* : 52.

Le chrome est un métal dur, cassant, qui n'a aucun usage. Comme le fer et le manganèse, le chrome est tétratomique et donne deux séries de composés salins. Les uns renferment l'atome de chrome bivalent, les autres le groupement hexatomique $(Cr^2)''$. Les sels chromeux sont peu stables et se transforment facilement en sels chromiques. Tous ces composés nous intéressent peu ; aucun d'eux n'a reçu d'emploi en médecine.

§ 170. — Composés oxygénés du chrome.

1° L'*oxyde chromeux* CrO est peu stable. Son hydrate CrO^2H^2 s'obtient en précipitant un sel chromeux par de la potasse.

2° L'*oxyde chromique* Cr^2O^3 est une poudre verte, presque inattaquable par les acides lorsqu'elle a été soumise à l'action de la chaleur. On l'obtient en calcinant du chromate de potassium avec du soufre. Ce métalloïde enlève au dichromate de potassium, de l'oxygène et du potassium, et passe à l'état de sulfate de potassium :

$$\underbrace{Cr^2O^7K^2}_{\text{Dichromate de potassium.}} + \underbrace{S}_{\text{Soufre.}} = \underbrace{Cr^2O^3}_{\text{Oxyde chromique.}} + \underbrace{SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}}$$

L'hydrate chromique s'obtient en précipitant un sel chromique par de l'ammoniaque. Il est bleuâtre On se sert en peinture, sous le nom de *vert Guignet,* d'un hydrate chromique obtenu par un procédé différent.

3° L'*acide chromique* CrO^4H^2 n'a pas été isolé ; mais on connaît les sels de cet acide et son anhydride CrO^3, qu'on désigne souvent improprement sous le nom d'acide chromique.

Digitized by Google

L'anhydride chromique, en solution aqueuse, est assez fréquemment employé en médecine, comme caustique. On obtient ce composé en ajoutant de l'acide sulfurique pur à une dissolution concentrée de dichromate de potassium. La liqueur s'échauffe d'abord, puis, par le refroidissement, des cristaux d'anhydride chromique se déposent. L'anhydride chromique est en longues aiguilles rouges, solubles dans l'eau. La chaleur le décompose en oxygène et en oxyde chromique. Sa richesse en oxygène et son instabilité en font un puissant agent d'oxydation. L'alcool le réduit immédiatement, il en est de même de tous les corps réducteurs.

L'acide chromique, comme tous les acides polybasiques, est susceptible de fournir des acides condensés. Du moins on connaît des sels qui dérivent de ces acides condensés. Tel est le dichromate de potassium, qui a pour formule : $Cr^2O^7K^2$. Il dérive d'un acide dichromique inconnu $Cr^2O^7H^2$ correspondant à l'acide disulfurique $S^2O^7H^2$, l'acide chromique CrO^4H^2 ayant la même constitution que l'acide sulfurique SO^4H^2. (V. § 36, p. 129.)

Le *dichromate de potassium* $Cr^2O^7K^2$ s'obtient en chauffant avec un mélange de carbonate et d'azotate de potassium, le fer chromé, qui est le principal minerai de chrome. On obtient ainsi du chromate de potassium que souille du silicate de potassium, provenant de l'action du carbonate de potassium sur la silice qui se trouve mêlée au minerai. On dissout la masse fondue dans l'eau et on traite la dissolution par de l'acide azotique, qui précipite la silice et transforme le chromate de potassium en dichromate, que l'on sépare par cristallisation.

Ce sel est en cristaux orangés, solubles dans environ dix fois leur poids d'eau froide. Traité par l'acide sulfurique, il donne naissance à de l'oxygène. (V. § 23, p. 78.)

Le *chromate de potassium* CrO^4K^2 se prépare en ajoutant du carbonate de potassium au dichromate :

$$\underbrace{Cr^2O^7K^2}_{\text{Dichromate de potassium.}} + \underbrace{CO^3K^2}_{\text{Carbonate de potassium.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{2\,CrO^4K^2}_{\text{Chromate de potassium.}}$$

Ce sel est en cristaux jaunes, solubles dans l'eau. Le pouvoir colorant du chromate de potassium est considérable. Sa dissolution donne avec les sels de plomb un précipité jaune de chromate de plomb (jaune de chrome) et avec les

Digitized by Google

sels d'argent un précipité rouge de chromate d'argent. (V. § 12, p. 52.)

Les agents réducteurs (hydrogène sulfuré, acide sulfureux, mélange d'acide sulfurique et d'alcool) transforment les chromates et dichromates en sels chromiques.

§ 171. — Sels de chrome en général.

Les sels chromiques présentent des modifications allotropiques remarquables. Leurs solutions sont tantôt vertes, tantôt violettes. Le sulfate chromique $(SO^4)^3Cr^2$, par exemple, est violet lorsqu'on le prépare en dissolvant l'hydrate chromique préalablement desséché dans de l'acide sulfurique. Si l'on fait bouillir sa dissolution, elle devient verte. Chauffé à 200°, le sulfate chromique passe au rouge. Ce sel s'unit aux sulfates alcalins pour donner naissance à des aluns de chrome (V. § 37, p. 131). L'alun de chrome et de potassium est violet et est isomorphe avec les aluns de fer, de manganèse et d'alumine.

Caractères des sels chromiques. — Les sels chromiques se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *L'hydrogène sulfuré ne précipite pas leurs dissolutions.*

2° *Le sulfure ammonique y donne un précipité vert d'hydrate chromique en même temps que de l'acide sulfhydrique se dégage.* Le sulfure de chrome, de même que le sulfure d'aluminium, ne s'obtient pas, en effet, par voie humide.

3° *La potasse et la soude les précipitent en violet ou en vert. Le précipité est soluble dans un excès de réactif et se reprécipite par l'ébullition de la dissolution.*

4° *Les composés de chrome donnent tous une masse jaune de chromate de potassium lorsqu'on les fait fondre avec un mélange de carbonate et d'azotate de potassium.*

§ 172. — ALUMINIUM.

Isolé en 1827 par Wœhler. — *Poids atomique : 27,5.*

L'aluminium est très-répandu dans la nature à l'état d'oxyde et de silicate. Le silicate d'aluminium pur constitue le *kaolin* dont on se sert pour fabriquer la porcelaine; mêlé à des silicates ferriques, il forme les argiles.

Digitized by Google

L'oxyde d'aluminium est irréductible par la chaleur. L'extraction de ce métal se fait en réduisant, à une haute température, le chlorure double d'aluminium et de sodium par le sodium.

L'aluminium est blanc bleuâtre, malléable, ductile et tenace. Il est très-léger. Sa densité est de 2,5. Il est très-sonore et entre en fusion un peu avant l'argent.

L'aluminium ne s'altère pas à l'air, même aux plus hautes températures. Il ne décompose pas l'eau. Les acides sulfurique et azotique ne l'attaquent que difficilement et à chaud. L'acide chlorhydrique le dissout, au contraire, facilement. Les bases puissantes en solution (potasse et soude) le dissolvent également. Il se dégage, dans ce cas, de l'hydrogène, et de l'oxyde aluminique, soluble dans un excès de potasse, prend naissance.

Ce métal est aujourd'hui devenu un métal usuel et se prépare en grand dans l'industrie. Allié à un peu de cuivre, il donne le bronze d'aluminium.

L'aluminium forme des sels qui renferment le groupement hexatomique $(Al^2)^{vi}$. Ces sels sont isomorphes avec les sels ferriques. On est donc porté à considérer l'aluminium comme tétratomique et à le placer dans la même famille que le fer. Les composés de l'aluminium analogues aux composés ferreux, dans lesquels n'entre qu'un atome d'aluminium fonctionnant comme bivalent, ne sont pas connus. Enfin, on a obtenu une combinaison d'aluminium et de méthyle à laquelle on a assigné la formule : $Al(CH^3)^3$. D'après cette formule, l'aluminium serait triatomique ; mais il est important de faire remarquer que la densité de vapeur de ce composé varie suivant la température à laquelle elle est prise, et qu'à une certaine température elle est, au contraire, voisine de la densité théorique calculée pour la formule $Al^2(CH^3)^6$.

§ 173. — Chlorure d'aluminium.

Al^2Cl^6.

On obtient du chlorure d'aluminium en dissolvant de l'hydrate aluminique dans l'acide chlorhydrique ; mais la dissolution obtenue se décompose lorsqu'on l'évapore (V. § 12, p. 51) :

$$Al^2Cl^6 + 3H^2O = 6HCl + Al^2O^3.$$

Digitized by Google

Le chlorure anhydre se prépare en décomposant l'oxyde aluminique par le chlore et par le charbon :

$$Al^2O^3 + 3C + 3Cl^2 = 3CO + Al^2Cl^6.$$

On fait, avec de l'oxyde d'aluminium, du charbon et de l'huile, une pâte que l'on calcine et que l'on soumet à l'action d'un courant de chlore.

Le chlorure d'aluminium est une substance blanche, fusible et volatile.

En ajoutant à la pâte d'alumine, de charbon et d'huile, une quantité suffisante de chlorure de sodium, on obtient, par la calcination en présence du chlore, le chlorure double d'aluminium et de sodium qui sert à préparer l'aluminium.

§ 174. — Oxyde d'aluminium.

Al^2O^3.

Synonymie : Alumine.

L'alumine pure ou colorée par des traces d'oxydes étrangers se trouve dans la nature en cristaux (corindon, saphir, rubis oriental). L'alumine amorphe se prépare en calcinant le sulfate d'aluminium ou l'alun ammoniacal. C'est une poudre blanche, poreuse, fixe, happant à la langue, soluble dans les acides et dans les bases. Elle fonctionne donc tantôt comme anhydride acide, tantôt comme anhydride basique. L'aluminate de potassium a pour formule : $Al^2O^4K^2 + 3H^2O$.

Quand l'alumine a été fortement calcinée, elle n'est plus que difficilement attaquée par les acides et par les bases.

L'*hydrate d'aluminium*, $Al^2O^6H^6 = Al^2O^3 + 3H^2O$, s'obtient en précipitant un sel aluminique par l'ammoniaque. Il est facilement soluble dans les acides et dans les bases fixes. Mais lorsqu'on le met en suspension dans l'eau et qu'on maintient pendant quelque temps le liquide en ébullition, l'hydrate cesse d'être soluble dans les acides et dans les bases.

L'hydrate d'aluminium forme avec les matières colorantes des combinaisons insolubles appelées *laques*. On les obtient en faisant bouillir de l'eau tenant en suspension de l'hydrate

Digitized by Google

d'aluminium avec une solution de matière colorante. Celle-ci est enlevée au liquide et fixée par l'alumine.

§ 175. — Sulfate double d'aluminium et de potassium.

$$(SO^4)^3 Al^2 + SO^4K^2$$

Synonymie : **Alun.**

a. Emploi en médecine. — L'alun est un astringent puissant qu'on emploie fréquemment à l'extérieur en poudre ou en solution. Il entre dans la composition de l'*eau hémostatique de Pagliari.*

b. Préparation. — L'alun, sulfate double d'aluminium et de potassium (V. § 37, p. 131), s'obtient en mélangeant du sulfate d'aluminium et du sulfate de potassium. De l'alun moins soluble se précipite. Le sulfate d'aluminium s'obtient d'ailleurs facilement par l'action de l'acide sulfurique sur le kaolin (silicate d'aluminium) ou sur l'hydrate d'aluminium naturel (bauxite).

On prépare de grandes quantités d'alun en chauffant une pierre, nommée *alunite,* qu'on trouve dans plusieurs localités d'Italie et qui renferme du sulfate d'aluminium, un excès d'alumine et du sulfate de potassium. Il suffit de la lessiver après calcination pour obtenir une dissolution d'alun, qui sépare ce sel par cristallisation. L'alun ainsi préparé porte dans le commerce le nom d'*alun de Rome.*

c. Propriétés. — L'alun est un corps blanc qui cristallise en octaèdres volumineux, quelquefois en cubes lorsqu'il cristallise en présence d'un peu de sulfate basique d'aluminium. L'alun de Rome est en cubes. La saveur de ce sel est astringente. L'alun est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, dont 100 parties ne dissolvent que 3,2 parties de ce sel. Il cristallise avec 24 molécules d'eau. Les cristaux s'effleurissent extérieurement à l'air. Quand on les chauffe, ils entrent en fusion à 92°, et si l'on élève la température, la masse se boursoufle et toute l'eau de cristallisation s'échappe. On obtient ainsi une masse spongieuse à laquelle on donne le nom d'alun calciné.

Digitized by Google

§ 176. — Sels d'aluminium en général.

Les sels d'aluminium sont incolores. Leur saveur est astringente. On les reconnaît aux caractères suivants :

Caractères. — 1° *L'hydrogène sulfuré ne précipite pas leurs dissolutions.*

2° *Le sulfure ammonique les précipite en blanc* (3e section). Le précipité est de l'hydrate d'aluminium.

3° *La potasse et la soude y donnent un précipité blanc d'hydrate d'aluminium. Le précipité est soluble dans un excès du réactif précipitant.*

4° *L'ammoniaque donne de même, dans les dissolutions des sels d'aluminium, un précipité blanc d'hydrate d'aluminium; mais le précipité est insoluble dans un excès du réactif.*

§ 177. — Relations des métaux de la sixième famille.

Aux métaux de la sixième famille que nous avons étudiés, il faut ajouter le nickel et le cobalt. Ces deux métaux et leurs sels ne présentent que peu d'intérêt pour le médecin. Comme le fer, le manganèse, le chrome et l'aluminium, le nickel et le cobalt fournissent un oxyde M^2O^3. Mais les sels de cet oxyde ne sont pas connus ou sont très-instables. On connaît en outre des oxydes cobalteux CoO et nickéleux NiO analogues à l'oxyde ferreux FeO. Ces oxydes font la double décomposition avec les acides et donnent des sels qui ressemblent complétement aux sels ferreux.

Tous les métaux de la sixième famille ont donc ceci de commun, c'est qu'ils fournissent tous un oxyde de formule $(M^2)^{vi}O^3$. Mais par le nickel et le cobalt ils se rattachent aux métaux diatomiques, et s'en éloignent par l'aluminium dont l'atome ne fonctionne jamais comme bivalent.

Le tableau suivant contient les formules des principaux composés formés par les métaux tétratomiques et fait ressortir, d'une part, les analogies de ces composés avec les composés formés par les éléments diatomiques en général; de l'autre, les caractères qui sont spéciaux aux métaux de cette famille.

Digitized by Google

COMPOSÉS DANS LESQUELS L'ATOME

	Ni.	Co.
On ne connaît pas de dérivés de ces métaux dans lesquels entre le groupement $(M''^2)''$ analogue aux groupements cuprosum et mercurosum $(Cu^2)''$ et $(Hg^2)''$ formés par le cuivre et par le mercure.	$NiCl^2$ Chlorure nickéleux.	$CoCl^2$ Chlorure cobalteux.
	NiO Oxyde nickéleux.	CoO Oxyde cobalteux.
	NiO^2H^2 Hydrate nickéleux.	CoO^2H^2 Hydrate cobalteux.
Les sulfates formés par tous ces métaux fonctionnant comme bivalents sont isomorphes entre eux et avec les sulfates de la troisième famille.	$NiSO^4$ Sulfate nickéleux.	$CoSO^4$ Sulfate cobalteux.
Les ferrates, manganates et chromates sont isomorphes avec les sulfates SO^4K^2.	Manquent.	Manquent.
Les permanganates sont isomorphes avec les perchlorates. Le manganèse dans ces composés semble donc fonctionner comme monovalent.	Manquent.	Manquent.
Les dichromates sont analogues aux disulfates.	Manquent.	Manquent.

COMPOSÉS DANS LESQUELS ENTRE

	Ni^2O^3 Oxyde nickélique.	Co^2O^3 Oxyde cobaltique.
	Manque.	Co^2Cl^6 (Instable). Chlorure cobaltique.
Les sulfates ayant pour formule générale $(M^2)^{vi}(SO^4)^3$ forment avec les sulfates alcalins des sulfates doubles qui cristallisent avec 24 molécules d'eau et auxquels on donne le nom d'*alums*.	Manque.	Manque.

Digitized by Google

TAL FONCTIONNE COMME BIVALENT.

Fe.	Mn	Cr.	Al.
—	—	—	—
$FeCl^2$ Chlorure ferreux.	$MnCl^2$ Chlorure manganeux.	$CrCl^2$ Chlorure chromeux.	Manque.
FeO Oxyde ferreux.	MnO Oxyde manganeux.	CrO Oxyde chromeux.	Manque.
FeO^2H^2 Hydrate ferreux.	MnO^2H^2 Hydrate manganeux.	CrO^2H^2 Hydrate chromeux.	Manque.
$FeSO^4$ Sulfate ferreux.	$MnSO^4$ Sulfate manganeux.	$CrSO^4$ (peu stable). Sulfate chromeux.	Manque.
FeO^4M^2 Ferrates métalliques.	MnO^4M^2 Manganates métalliques.	CrO^4M^2 Chromates métalliques.	Manquent:
Manquent.	MnO^4M' Permanganates métalliques.	Manquent.	Manquent.
Manquent.	Manquent.	$Cr^2O^7M^2$ Dichromates métalliques.	Manquent.

UPEMENT HEXATOMIQUE M^2.

Fe^2O^3 Oxyde ferrique.	Mn^2O^3 Oxyde manganique.	Cr^2O^3 Oxyde chromique.	Al^2O^3 Oxyde aluminique.
Fe^2Cl^6 Chlorure ferrique.	Mn^2Cl^6 Chlorure manganique.	Cr^2Cl^6 Chlorure chromique.	Al^2Cl^6 Chlorure aluminique.
$Fe^2(SO^4)^3$ Sulfate ferrique.	$Mn^2(SO^4)^3$ Sulfate manganique.	$Cr^2(SO^4)^3$ Sulfate chromique.	$Al^2(SO^4)^3$ Sulfate aluminique.

Digitized by Google

MÉTAUX TÉTRATOMIQUES. — 7e FAMILLE.

§ 178. — ÉTAIN.

Poids atomique : 118.

L'étain, autrefois préconisé comme vermifuge, est aujourd'hui à peu près complétement inusité en médecine.

On le prépare en réduisant par le charbon le bioxyde d'étain qu'on trouve dans la nature (cassitérite).

L'étain est un métal blanc, mou, très-malléable, à texture cristalline. Il acquiert une odeur particulière par le frottement. Sa consistance molle ne permet pas de le pulvériser dans un mortier. On obtient de l'étain en poudre en fondant ce métal, l'introduisant dans une boîte en fer ou en bois chauffée et enduite de craie et agitant jusqu'à la solidification du métal. Lorsqu'on plie de l'étain, on entend un bruit particulier (cri de l'étain). Ce métal entre en fusion à 228°. Sa densité est de 7,2.

L'étain est inoxydable à l'air, à la température ordinaire, mais s'empare de l'oxygène au rouge et se transforme en anhydride stannique SnO^2. Il se combine directement au soufre, au chlore, au brome et à l'iode. L'acide sulfurique ne l'attaque que difficilement. L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure stanneux en dégageant de l'hydrogène. Enfin, l'acide azotique oxyde l'étain et le transforme en acide métastannique insoluble.

L'étain fournit deux séries de combinaisons. Dans les unes, combinaisons *stanneuses* ou *au minimum,* l'atome d'étain fonctionne comme bivalent; dans les autres, combinaisons *stanniques* ou *au maximum,* l'étain est tétratomique. L'oxyde stanneux est un anhydride basique, l'oxyde stannique est un anhydride acide. L'étain est donc un corps intermédiaire entre les métalloïdes et les métaux. Nous rapprochons toutefois ce corps du platine avec lequel il a de nombreuses analogies.

Digitized by Google

§ 179. — Composés stanneux.

Le *chlorure stanneux* $Sn\,Cl^2$ s'obtient dans l'industrie en dissolvant de l'étain dans l'acide chlorhydrique. C'est un corps solide, blanc. Les cristaux obtenus par refroidissement de sa solution chaude et saturée renferment deux molécules d'eau de cristillisation. Ce sel est un puissant agent réducteur fréquemment employé en chimie et dans l'industrie.

L'*oxyde stanneux* $Sn\,O$ s'obtient par la dessiccation de son hydrate sous forme d'une poudre noire ou olive. Il est polymorphe. L'hydrate se précipite du chlorure stanneux par addition à la dissolution de ce sel, de potasse ou d'ammoniaque. L'oxyde stanneux est susceptible de se dissoudre dans les acides et dans les bases puissantes. Il joue donc tantôt le rôle d'anhydride basique, tantôt celui d'anhydride acide.

Caractères des sels stanneux. — Les sels stanneux sont décomposés par beaucoup d'eau, à la manière des composés de l'antimoine (V. § 68 p. 203). Ils présentent les caractères suivants :

1° *L'hydrogène sulfuré les précipite en brun marron.* Le précipité est du sulfure stanneux $Sn\,S$. Il est soluble dans le sulfure ammonique (1re section).

2° *La potasse, la soude, l'ammoniaque donnent dans les sels stanneux un précipité blanc d'hydrate stanneux soluble dans un excès de potasse ou de soude.*

3° *Le chlorure mercurique est réduit par le chlorure stanneux, d'abord à l'état de calomel (précipité blanc), puis à l'état métallique si le sel stanneux est en excès.* (Caract. dist. d'avec les composés stanniques.)

§ 180. — Composés stanniques.

Le *chlorure stannique* ou *tétrachlorure d'étain* s'obtient par l'action du chlore en excès sur l'étain ; c'est un liquide jaune, fumant à l'air, volatil et susceptible de former avec l'eau un hydrate cristallisé.

L'*oxyde stannique* $Sn\,O^2$ constitue une masse blanche, susceptible de se combiner aux bases et de donner avec elles des stannates. L'acide stannique a pour formule

Digitized by Google

SnO^3H^2. Il correspond à l'acide silicique SiO^3H^2 et à l'acide carbonique hypothétique CO^3H^2. (V. § 83, p. 231.) On l'obtient en précipitant les stannates SnO^3M^{12} par l'acide chlorhydrique.

L'acide métastannique, qu'on obtient par l'action de l'acide azotique sur l'étain, a pour formule $Sn^5O^{16}H^2$. Il constitue le premier anhydride d'un acide pentastannique inconnu (V. p. 231).

Le *sulfure stannique* (or mussif) SnS^2 est en paillettes d'un jaune d'or lorsqu'il a été préparé par voie sèche. On l'obtient en chauffant un mélange de 12 parties d'étain amalgamé avec 6 parties de mercure, 7 parties de soufre et 6 parties de chlorure d'ammonium. Le mercure accélère la combinaison du soufre et de l'étain.

Caractères des composés stanniques. — Les stannates peuvent être transformés en chlorure stannique par l'acide chlorhydrique. La dissolution acide de ce sel présente les caractères suivants :

1° *L'hydrogène sulfuré la précipite en jaune.* Le précipité est du sulfure stannique soluble dans le sulfure ammonique (1re section).

2° *La potasse en précipite de l'acide stannique blanc.* Le précipité est soluble dans un excès de réactif.

3° *Le sublimé corrosif n'est pas réduit par le chlorure stannique.* (Caract. dist. d'avec les sels stanneux.)

Tous les composés d'étain donnent un globule métallique d'étain lorsqu'on les chauffe avec du charbon et un peu de carbonate de sodium.

§ 181. — PLATINE.

Poids atomique : 197,5.

a. Extraction. — Le platine se trouve, à l'état natif, mélangé à d'autres métaux, or, fer, palladium, iridium, etc. Pour extraire le platine, on enlève d'abord l'or en traitant le minerai par le mercure. On dissout le résidu dans l'eau régale, on concentre et on traite par le chlorure d'ammonium. Il se précipite du chloroplatinate d'ammonium qui par calcination laisse un résidu spongieux de platine. (*éponge de platine*) (V § 107, p 270). On obtient du platine

Digitized by Google

plus divisé encore, en précipitant par des lames de zinc le platine de la dissolution de son chlorure (*noir de platine*).

b. Propriétés. 1° Physiques. — Le platine est un métal blanc, ductile, malléable, très-lourd. Sa densité varie entre 21,1 et 21,5. On peut le fondre à l'aide du chalumeau à gaz oxhydrique (V. § 9, p. 33). Au rouge, le platine peut se souder à lui-même comme le fer.

Le platine très-divisé, *noir et mousse* ou *éponge de platine,* jouit à un haut degré de la propriété de condenser les gaz, qui ont alors des affinités plus énergiques. Aussi la mousse de platine détermine-t-elle souvent des combinaisons, par exemple celle de l'hydrogène et de l'oxygène.

2° Chimiques. — Le platine est inaltérable à l'air à toutes les températures. Son inaltérabilité à l'air et l'élévation de son point de fusion le font employer dans les laboratoires et dans l'industrie, sous forme de capsules et de creusets, pour la calcination d'un grand nombre de corps et pour la préparation de substances qui attaqueraient les autres métaux.

Le chlore attaque lentement le platine. L'arsenic, l'antimoine, le soufre ainsi que plusieurs métaux s'y combinent à chaud.

L'acide chlorhydrique, l'acide azotique et l'acide sulfurique sont sans action sur le platine. Mais l'eau régale transforme ce métal en tétrachlorure $PtCl^4$.

La potasse et la soude déterminent l'oxydation du platine. Il se forme un platinate alcalin fusible.

Le platine, comme l'étain, forme deux séries de composés. Les unes, *platineuses* ou *au minimum,* renferment l'atome de platine bivalent ; les autres, *platiniques* ou *au maximum*, contiennent l'atome de platine tétratomique.

Le *chlorure platinique* $PtCl^4$ s'obtient en dissolvant le platine dans l'eau régale Il est en aiguilles rouge-brun. Il se décompose, sous l'influence de la chaleur, en chlore et en chlorure platineux $PtCl^2$. La solution est colorée en rouge-brun. Elle donne, avec les chlorures alcalins, des sels doubles (V. § 12, p. 57). Les alcalis en précipitent l'*hydrate platinique* PtO^4H^4 qui, par calcination ménagée, donne l'*anhydride platinique* PtO^2.

Le *chlorure platineux* $PtCl^2$ est en poudre verte insoluble dans l'eau. La chaleur le décompose en chlore et en platine métallique. La potasse le transforme *en oxyde platineux* PtO.

Digitized by Google

Les oxydes platineux et platiniques, comme les oxydes stanneux et stanniques, sont des oxydes indifférents qui peuvent faire la double décomposition avec les acides et avec les bases. On connaît des sels de platine et des platinates métalliques. Le chlorure platinique est le seul composé platinique dont on se sert habituellement dans les laboratoires.

c. Caractères des sels de platine. — 1° *L'hydrogène sulfuré les précipite en noir. Le précipité est soluble dans le sulfure ammonique* (1re section).

2° *Les chlorures d'ammonium et de potassium les précipitent en jaune.* Le précipité est un chloro-platinate de potassium ou d'ammonium.

§ 182. — Relations des métaux de la septième famille.

L'étain et le platine sont tétratomiques comme les métaux de la sixième famille. Comme ces métaux ils fournissent deux séries de composés, les uns au minimum, les autres au maximum. Mais ils diffèrent des métaux de la sixième famille en ce que, dans les composés au maximum, l'atome de l'étain et du platine a sa capacité de saturation maxima et que ces deux métaux ne forment pas de groupements hexatomiques $(M^2)^{vi}$.

Les oxydes de ces deux métaux sont indifférents et jouent tantôt le rôle d'anhydride basique, tantôt celui d'anhydride acide.

APPENDICE AUX CORPS SIMPLES.

§ 183. — Air atmosphérique.

Composition. — L'air, considéré pendant longtemps comme un élément, est un mélange d'oxygène, d'azote, d'anhydride carbonique, de vapeur d'eau et de petites quantités d'autres composés gazeux tenant en suspension des particules inorganiques, organiques et organisées.

La présence des quatre premiers gaz dans l'air est constante et nécessaire à la vie des plantes et des animaux.

Digitized by Google

A) Oxygène et Azote. — Lavoisier le premier, par une expérience restée célèbre, prouva que l'air est un mélange d'un gaz qui n'entretient ni la combustion, ni la respiration, et qu'il nomma *azote*, et d'un autre gaz comburant et respirable, l'*oxygène*. L'expérience de Lavoisier consista à chauffer, pendant 12 jours, du mercure en présence d'une quantité déterminée d'air. Le mercure se transforma peu à peu en oxyde rouge de mercure en absorbant l'oxygène et il ne resta dans l'appareil que de l'azote, dont Lavoisier put mesurer le volume. D'autre part, Lavoisier put isoler l'oxygène en calcinant l'oxyde de mercure. Le mélange d'oxygène et d'azote régénéra l'air atmosphérique. Ainsi fut prouvé que l'air n'était pas un élement. Il est facile de prouver, d'autre part, que l'oxygène et l'azote sont simplement mélangés et non combinés dans l'air atmosphérique. En effet, lorsqu'on mêle de l'oxygène et de l'azote dans les proportions où ces gaz existent dans l'air, il n'y a ni changement de volume, ni dégagement de chaleur et d'électricité, ce qui arriverait si l'oxygène et l'azote se combinaient. On obtient d'ailleurs ainsi de l'air doué de toutes les propriétés de l'air atmosphérique. Lorsque l'air se dissout dans l'eau, il ne se comporte pas comme un composé unique; l'oxygène et l'azote se dissolvent séparément dans l'eau avec la solubilité qui leur est propre. Enfin, lorsque l'air traverse les membranes poreuses, il se comporte encore comme un mélange d'oxygène et d'azote et non comme un composé unique.

Les proportions relatives d'oxygène et d'azote qui se trouvent dans l'air atmosphérique peuvent être déterminées par plusieurs procédés.

1° On peut absorber l'oxygène à l'aide du phosphore ou du pyrogallate de potassium et noter le volume d'azote qui reste (V. § 23, p. 80). L'expérience se fait dans des cloches graduées remplies de mercure et dans lesquelles on introduit une quantité déterminée d'air, puis une boule de phosphore fixée à l'extrémité d'un fil de fer. Au bout de quelques heures, tout l'oxygène a été absorbé par le phosphore. On peut aller plus vite en chauffant le phosphore. On opère alors dans une cloche courbe dans la partie horizontale de laquelle on a fait pénétrer un fragment de phosphore.

2° On détermine plus exactement la quantité d'oxygène qui se trouve dans l'air par la méthode eudiométrique (V. § 24, p. 88). Dans un eudiomètre on introduit 100 vo-

Digitized by Google

lumes d'air et 100 volumes d'hydrogène, puis on provoque la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène en faisant éclater l'étincelle électrique dans l'eudiomètre. Après l'explosion, on mesure le gaz qui reste, et l'on obtient, par différence, le volume du gaz disparu. Le tiers de ce volume représente le volume de l'oxygène, puisque l'on sait que l'eau est composée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène.

3° Dumas et Boussingault ont dosé en poids les quantités d'oxygène et d'azote contenues dans l'air atmophérique. Leur méthode est basée sur ce fait que le cuivre fixe l'oxygène et se convertit en oxyde de cuivre lorsqu'on le chauffe au rouge en présence de l'air. On remplit de cuivre un tube en verre peu fusible, dont les extrémités peuvent être fermées par deux robinets. On fait le vide dans ce tube et on le pèse. Soit p son poids. Ce tube est en communication, d'une part, avec des tubes en U et des boules de Liebig remplies de substances propres à absorber l'eau et l'anhydride carbonique que contient toujours l'air; d'autre part avec un ballon d'une capacité d'environ 20 litres, également muni d'un robinet, et qui a été pesé vide. Soit P son poids. L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe au rouge le tube de verre, puis on ouvre lentement d'abord le robinet du tube voisin des tubes en U, puis les deux autres robinets. On détermine ainsi un courant d'air qui passe sur le cuivre chauffé au rouge et y perd son oxygène. Bientôt le tube et le ballon sont remplis d'azote. On pèse le ballon plein de gaz; soit P′ son poids. P′—P sera le poids de l'azote contenu dans le ballon. On obtient le poids de l'azote contenu dans le tube en déterminant le poids p' du tube plein d'azote, y faisant le vide et notant le poids p'' du tube vide d'azote. $p'-p''$ sera le poids de l'azote contenu dans le tube. Le poids total de l'azote sera donc $(P'-P) + (p'-p'')$. Quant au poids de l'oxygène, il est égal à la différence qu'il y a entre le poids p'' du tube vide d'azote et renfermant l'oxyde de cuivre et le poids p du tube vide d'air et renfermant le cuivre.

Les résultats obtenus à l'aide de ces différentes méthodes sont concordants. Les volumes d'oxygène et d'azote contenus dans l'air atmosphérique sont les suivants:

Oxygène. . .	20,9
Azote	79,1.

Ce rapport est constant, c'est-à-dire qu'il ne varie ni avec

Digitized by Google

l'altitude, ni avec les saisons, ni avec les climats. On ne constate que de très-faibles variations. L'air de la mer semble renfermer un peu moins d'oxygène, par suite de l'action dissolvante des eaux. Dans les pays très-chauds où les oxydations sont énergiques, les quantités d'oxygène contenues dans l'air sont également un peu plus faibles. Ces variations sont contenues entre les limites de 20,9 et 20,3 p. 100 d'oxygène.

B) Anhydride carbonique. — L'air atmosphérique, comme il a été dit, renferme constamment de petites quantités d'anhydride carbonique qui provient des combustions vives et lentes qui s'accomplissent sur la surface de la terre, des putréfactions et de la respiration des hommes et des animaux.

On dose la quantité d'anhydride carbonique contenue dans l'air, en faisant passer un volume déterminé d'air préalablement desséché dans des tubes en U contenant de la potasse caustique. Les tubes sont pesés au commencement et à la fin de l'opération. L'augmentation de poids indique le poids de l'anhydride carbonique.

L'air atmosphérique contient de 3 à 6 dix-millièmes d'anhydride carbonique. Il en renferme plus dans les villes qu'à la campagne. Après les grandes pluies, l'air est moins chargé d'anhydride carbonique.

Malgré les quantités d'anhydride carbonique qui se produisent journellement sur la surface de la terre, la masse de ce gaz contenue dans l'atmosphère n'augmente pas sensiblement. Les plantes, en effet, sous l'influence des rayons solaires, absorbent l'anhydride carbonique, le décomposent, assimilent son carbone et rejettent dans l'atmosphère de l'oxygène respirable. Pendant la nuit, les plantes respirent comme les animaux et exhalent de l'anhydride carbonique. Mais la quantité de ce gaz, produite par la respiration des plantes est très-faible auprès de celle que les plantes décomposent pendant le jour. Les végétaux empêchent donc l'accumulation, dans l'atmosphère, de l'anhydride carbonique, accumulation qui rendrait impossible, au bout d'un certain temps, la vie des animaux sur la surface de la terre.

C) Vapeur d'eau. — L'air contient aussi toujours de la vapeur d'eau. On mesure la quantité absolue de vapeur d'eau contenue dans l'air en faisant passer un volume connu d'air à travers des tubes en U contenant des substances avides d'eau qui retiennent ce corps. Les tubes sont pesés avant et après l'expérience et l'augmentation de poids de ces tubes indique le poids de l'eau contenue dans l'air.

Digitized by Google

Il est plus important de connaître l'*état hygrométrique de l'air,* c'est-à-dire le rapport du poids de la vapeur d'eau contenue dans l'air que l'on considère, au poids que contiendrait cet air s'il était saturé à la même température. Le degré d'hygrométricité de l'air se détermine à l'aide d'appareils que l'on nomme hygromètres et dont on fait l'étude en physique.

L'air renferme plus d'eau pendant les chaleurs de l'été que pendant l'hiver, la tension de la vapeur d'eau étant moindre à une basse température. Le brouillard, la pluie, la neige proviennent du passage, sous l'influence du froid, de la vapeur d'eau contenue dans l'air à l'état liquide ou solide.

D) Substances accessoires et accidentelles. — L'air contient encore fréquemment sinon d'une manière constante :

1° *Des carbures d'hydrogène.* — Boussingault a, en effet, montré que de l'air filtré, desséché et privé d'anhydride carbonique donne de l'eau et de l'anhydride carbonique, lorsqu'on le fait passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. Il faut conclure, de cette expérience, à la présence dans l'air d'un composé renfermant du carbone et de l'hydrogène. On sait d'ailleurs que le protocarbure d'hydrogène se dégage de la vase des marais. (V. § 186, p. 371.)

2° *De l'ammoniaque.* (V. § 40, p. 137.)

3° *Des combinaisons nitreuses.* (V. § 44, p. 146.)

4° *De l'ozone.* (V. § 23, p. 81.)

5° *De l'iode.* (V. § 17, p. 65.)

6° *Des poussières minérales.* — On a signalé dans l'air la présence de sulfates et de chlorures, notamment de sulfate et de chlorure de sodium, de sulfate de calcium, du fer, etc. (V. § 98, p. 258.)

7° *Des particules organiques et organisées.* — La présence des poussières organiques et des germes organisés dans l'air peut se démontrer de la manière suivante : On filtre de l'air sur du coton-poudre qui retient les corpuscules en suspension, puis on dissout le coton-poudre dans l'éther et l'on examine le dépôt insoluble au microscope. C'est aux germes organisés qui existent dans l'atmosphère qu'il faut attribuer, comme l'ont démontré les belles expériences de Pasteur, les fermentations, les putréfactions et les générations dites spontanées. L'air filtré sur du coton ou chauffé au rouge n'est plus propre à déterminer les fermentations.

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE.

§ 184. — NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

a. Définition. — On faisait autrefois, dans cette partie de la chimie qu'on a désignée sous le nom de *chimie organique,* l'histoire chimique des principes contenus dans les organes des plantes et des animaux. Plus tard, on est arrivé à faire des corps qui n'existent pas dans les êtres vivants, mais qui se rapprochent, par un grand nombre de propriétés, des matières qui se trouvent dans la plante et dans l'animal, et, de plus, on est parvenu à former synthétiquement, en parlant des éléments, ces matières que l'on considérait comme tout à fait distinctes des composés minéraux.

On peut définir aujourd'hui la chimie organique, *l'histoire des composés du carbone.*

Les corps *organisés,* qu'il ne faut pas confondre avec les composés *organiques,* présentent une structure cellulaire et sont constitués par un assemblage de plusieurs composés.

b. Analyse organique. — Un petit nombre seulement d'éléments forme, en s'unissant au carbone, la majeure partie des composés organiques. Ces éléments sont : l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore. Ils constituent, par leur association, toutes les substances organiques qui forment les tissus des plantes et des animaux. On peut en outre faire entrer dans les molécules organiques, du chlore, du brome, de l'iode, de l'arsenic et des métaux.

L'*analyse immédiate* est cette opération qui consiste à séparer, sans les altérer, plusieurs composés organiques définis qui se trouvent mélangés les uns aux autres. Nous verrons plus loin de nombreux exemples d'analyse immédiate.

L'*analyse élémentaire* a pour but, étant donné un composé défini, de déterminer la quantité de chaque élément qui entre dans la composition du corps.

Le cadre et le but de ce livre ne me permettent pas de

Digitized by Google

m'étendre sur les détails de l'analyse organique élémentaire. J'indiquerai seulement sommairement sur quels principes elle repose.

1° *Dosage de l'hydrogène et du carbone.* — Le dosage de l'hydrogène et du carbone est basé sur ce fait que toute substance renfermant ces deux éléments est décomposée lorsqu'on la chauffe fortement avec de l'oxyde de cuivre (V. § 142, p. 309). Le carbone passe à l'état d'anhydride carbonique et l'hydrogène à l'état d'eau. Du poids de ces

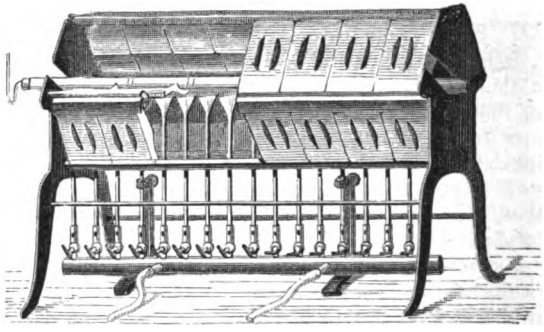


Fig. 38. — Grille à gaz pour l'analyse organique.

deux substances il est facile de déduire la quantité de carbone et d'hydrogène que renfermait un poids donné du composé organique. L'opération se fait dans un tube de verre vert peu fusible, de 70 centimètres environ de long, qu'on chauffe à l'aide d'une grille à gaz. (V. *fig.* 38.)

Le tube en verre vert est mis en communication avec un tube en U rempli de pierre ponce imprégnée d'acide sulfu-

Fig. 39. — Tube en U.

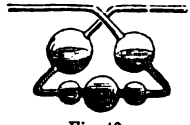


Fig. 40.
Tube à boules de Liebig.

Digitized by Google

rique qui retient la vapeur d'eau. Ce tube est suivi d'un tube à boules de Liebig contenant une dissolution de potasse et d'un dernier tube en U renfermant de la ponce sulfurique. Ces deux tubes sont destinés, le premier à retenir l'anhydride carbonique, le second à arrêter la vapeur d'eau qui pourrait s'échapper de la dissolution de potasse. A la fin de l'opération, on fait passer dans l'appareil un courant d'oxygène pur et sec qui entraîne l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau, en même temps qu'il brûle les dernières traces du corps qui auraient pu échapper à l'action de l'oxyde de cuivre.

Lorsque le corps est en même temps oxygéné, l'oxygène se conclut par différence.

2° *Dosage de l'azote.* — Pour doser l'azote contenu dans une substance organique, on se base sur ce fait que les matières organiques azotées dégagent de l'azote mélangé de bioxyde d'azote, lorsqu'on les calcine avec de l'oxyde de cuivre, et que le bioxyde d'azote est décomposé par le cuivre chauffé au rouge qui fixe l'oxygène de ce gaz.

L'opération se fait comme précédemment. On a soin d'introduire d'abord dans le tube un peu de carbonate acide de sodium, puis l'oxyde de cuivre mélangé avec la matière à analyser, et enfin de la tournure de cuivre. Celle-ci est destinée à décomposer le bioxyde d'azote. Quant au carbonate acide de sodium, il donne, sous l'influence de la chaleur, du gaz anhydride carbonique qui chasse l'air de l'appareil au début de l'opération, et, à la fin de l'expérience, entraîne les dernières traces d'azote. On recueille le mélange d'azote et d'anhydride carbonique, on absorbe ce dernier gaz par de la potasse et on mesure le volume d'azote obtenu, d'où il est facile de déduire le poids.

Dans un grand nombre de cas, on transforme l'azote de la substance en ammoniaque en la chauffant avec de la

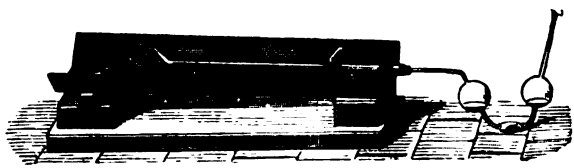


Fig. 41. — Dosage de l'ammoniaque.

Digitized by Google

chaux sodée (¹) [V. § 40, p. 138], et l'on reçoit l'ammoniaque dans une dissolution titrée d'acide sulfurique (V. *fig.* 41). On peut alors facilement déterminer, par une analyse volumétrique (V. § 11, p. 49), la quantité d'ammoniaque formée.

3° *Dosage du soufre et du phosphore.* — Pour doser le soufre et le phosphore dans les matières organiques, on convertit ces éléments en acides sulfurique et phosphorique en chauffant à 200° avec de l'acide azotique, dans des tubes scellés, les substances qui les renferment.

L'acide sulfurique est dosé à l'état de sulfate de baryum et l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

c. Séries homologues et isologues; isomérie. — Le nombre des composés organiques est immense. Comment se fait-il que le carbone, en se combinant à un petit nombre seulement d'éléments, puisse fournir un si grand nombre de composés? Nous avons déjà vu (V. § 13, p. 55) que certains éléments diatomiques peuvent s'accumuler dans les combinaisons en s'unissant à eux-mêmes par l'échange de deux de leurs atomicités. Le carbone jouit au plus haut degré de cette propriété de se souder à lui-même et de s'accumuler dans les combinaisons. Comme ce métalloïde est tétratomique, on conçoit tout de suite que deux atomes de carbone pourront se souder l'un à l'autre par l'échange de deux, quatre ou six de leurs huit atomicités. De plus trois, quatre, cinq, etc., atomes pourront s'unir diversement entre eux; d'où une série de groupements bi, tétra, hexatomiques, etc., qui peuvent être saturés par de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, ou des radicaux composés par l'union entre eux de ces éléments. Ne considérons que les combinaisons de carbone et d'hydrogène ou *carbures d'hydrogène.* Le premier carbure saturé, le *méthane,* a pour formule CH^4.

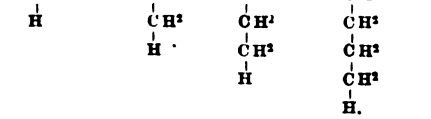
Lorsque deux atomes de carbone s'unissent, le cas le plus simple est celui où cette union se fait par l'échange de deux atomicités entre ces deux atomes. On a alors un groupement hexatomique $(C\text{-}C)^{vi}$ qui, saturé par de l'hydrogène, constitue le corps C^2H^6 ou éthane, deuxième carbure saturé, et qui diffère comme on voit du méthane CH^4 par CH^2 en plus. L'union de trois atomes de carbone se fait le plus

(¹) Mélange de soude et de chaux calciné.

Digitized by Google

simplement par l'échange entre eux de quatre de leurs atomicités, et le groupement C^3 aura donc 8 atomicités libres qui pourront être saturées par 8 atomes d'hydrogène et donner naissance au propane C^3H^8, différant de l'éthane par CH^2. Quatre atomes de carbone possédant en tout 16 atomicités, en échangeront 6 entre eux. En saturant le groupe C^4 par de l'hydrogène, nous aurons donc le carbure C^4H^{10} (butane), et ainsi de suite.

Les formules suivantes rendent facilement compte de la constitution de ces carbures :

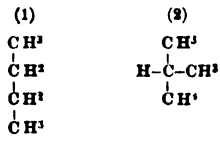


Ces corps, remplissant les mêmes fonctions chimiques et différant entre eux par CH^2 en plus ou en moins, sont appelés *corps homologues*. Cette première *série* de carbures homologues (V. p. 365) a pour formule générale C^nH^{2n+2}.

Mais chacune de ces formules ne s'applique pas à un carbure unique. On connaît des carbures ayant la même formule et qui diffèrent par leurs propriétés. De tels corps sont dits *isomères*.

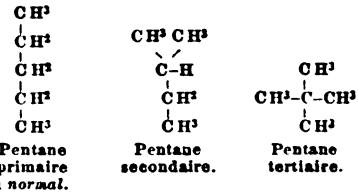
Les trois premiers termes ne peuvent avoir d'isomères, mais le quatrième, le butane, a deux isomères.

En effet, l'existence de ce carbure est basée sur l'échange entre les quatre atomes de carbone de 6 atomicités. Or cet échange peut se faire de deux façons, comme le démontrent les formules suivantes :



Les deux isomères possibles du butane sont connus. Le pentane a trois isomères possibles.

Digitized by Google



Pentane primaire ou *normal.* — Pentane secondaire. — Pentane tertiaire.

Enfin, les termes supérieurs peuvent avoir un plus grand nombre encore d'isomères.

Ce qui vient d'être dit montre que, d'après la définition de l'homologie, le propane aurait deux butanes homologues.

Il convenait donc de restreindre la notion de l'homologie. Le véritable homologue du propane est le butane 1. *On a donné le nom de corps homologues vrais à des composés qui diffèrent par* CH^2 *non pas en formule brute, mais par le groupement diatomique* $(CH^2)''$ *intercalé entre deux atomes de carbone de l'un.*

Cette notion de l'homologie permet, étant données les propriétés de l'un des termes d'une série de corps homologues, de prévoir les propriétés des autres termes. Lorsque plusieurs homologues sont liquides et volatils, on a remarqué que le point d'ébullition de ces corps augmentait de 19° environ pour chaque addition de CH^2 dans la molécule du premier de ces composés. Cette loi est approximative et ne concerne que les homologues vrais. Elle n'en est pas moins très-importante.

Nous venons de déduire de la tétratomicité du carbone une première série de corps homologues ayant pour formule générale : C^nH^{2n+2}. Ces carbures sont saturés, c'est-à-dire que toutes les atomicités du carbone y sont satisfaites, comme le montrent les formules rationnelles de ces composés (V. p. 361).

Mais chacun de ces carbures peut perdre deux atomes d'hydrogène et produire de nouveaux carbures moins hydrogénés. On obtient ainsi une nouvelle série de carbures, non saturés, ayant pour formule générale C^nH^{2n}. Les carbures de cette série diffèrent encore les uns des autres par CH^2 ; ils sont donc homologues.

Le premier terme de cette seconde série ne peut plus perdre d'hydrogène. En enlevant deux atomes d'hydrogène à ce carbure, on obtiendrait du carbone. Mais les autres termes peuvent encore perdre chacun deux atomes d'hydro-

Digitized by Google

gène et donner naissance à une troisième série de carbures homologues ayant pour formule générale : C^nH^{2n+2}, et ainsi de suite. On trouvera dans le tableau ci-joint les noms des principaux carbures et leur place dans les séries homologues. On remarquera que les carbures placés sur une même ligne horizontale diffèrent tous par deux atomes d'hydrogène en plus ou en moins. Ces carbures sont dits *isologues*. Ainsi C^3H^6, le propylène, est l'isologue du propane C^3H^8. En lisant les formules générales des carbures homologues, on voit que l'ensemble de ces séries forme une vaste série isologue.

On voit aussi facilement, en jetant un coup d'œil sur le tableau, que le premier terme de la troisième série renferme deux atomes de carbone, que le premier terme de la quatrième série renferme trois atomes de carbone, et ainsi de suite. Les premiers termes de chaque série ne peuvent plus perdre d'hydrogène sans retourner à l'état de charbon.

Jusqu'à présent nous avons supposé que les carbures isologues des carbures C^nH^{2n+2} ne sont pas saturés. On peut concevoir également que les atomes de carbone de ces carbures isologues échangent entre eux plus de deux atomicités et que, par conséquent, ces carbures sont saturés.

Ainsi l'éthylène pourra s'écrire :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} \quad \text{et} \quad \left(\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\right)''$$

Carbure saturé. Radical diatomique.

Toutes les données sur les propriétés de ces carbures à l'état de liberté font admettre que, dans la série C^nH^{2n}, deux atomes de carbone sont réunis par l'échange entre eux de quatre atomicités. Il est probable que dans la série C^nH^{2n-2} les carbures libres constituent de même des édifices moléculaires saturés.

$$C^2H^2 = \begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array}$$

Acétylène.

Les propriétés générales des carbures gras des trois séries isologues de la série saturée C^nH^{2n+2} sont analogues jusqu'à un certain point aux propriétés des carbures satu-

Digitized by Google

rés. Ils présentent ce trait commun et caractéristique qu'ils fournissent facilement des produits d'addition ; c'est-à-dire que, dans un grand nombre de réactions, deux des quatre atomicités, par exemple, qu'échangent entre eux deux atomes de carbone des carbures C^nH^{2n}, sont saturées par des radicaux.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} + Cl^2 = \begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ Cl. \end{array}$$

Sous l'influence du chlore, le carbure saturé C^2H^6 ne peut pas, au contraire, donner de produits d'addition. Le chlore se substitue à l'hydrogène. Dans le cas de l'éthylène, il n'y a pas départ d'hydrogène, comme le fait voir la formule ci-dessus.

Enfin, comme nous le verrons plus loin, la benzine (C^6H^6) est un carbure saturé qui se comporte, d'une façon générale, comme les carbures de la série C^nH^{2n+2}.

Digitized by Google

C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-4}	C_nH_{2n-6}	C_nH_{2n-8}	C_nH_{2n-10}	C_nH_{2n-12}	C_nH_{2n-14}	C_nH_{2n-16}	C_nH_{2n-18}	C_nH_{2n-20}
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH^4 Méthane.	CH^2										
C^2H^6 Éthane.	C^2H^4 Éthylene.	C^2H^2 Acétylene.									
C^3H^8 Propane.	C^3H^6 Propylène.	C^3H^4 Allylene.	C^3H^2								
C^4H^{10} Butane.	C^4H^8 Butylene.	C^4H^6 Crotonylène	C^4H^4	C^4H^2							
C^5H^{12} Pentane.	C^5H^{10} Amylène.	C^5H^8 Valérylene.	C^5H^6 Valylène.	C^5H^4	C^5H^2						
C^6H^{14} Hexane.	C^6H^{12} Hexylene.	C^6H^{10}	C^6H^8	C^6H^6 Benzine.	C^6H^4	C^6H^2					
C^7H^{16} Heptane.	C^7H^{14}	C^7H^{12}	C^7H^{10}	C^7H^8 Toluène.	C^7H^6	C^7H^4	C^7H^2				
C^8H^{18} Octane.	C^8H^{16}	C^8H^{14}	C^8H^{12}	C^8H^{10} Xylene.	C^8H^8 Cinnamène.	C^8H^6 Acétényl-benzine.	C^8H^4	C^8H^2			
C^9H^{20} Nonane.	C^9H^{18}	C^9H^{16}	C^9H^{14}	C^9H^{12} Cumene.	. . . . .	. . . . .	C^9H^6	C^9H^4	C^9H^2		
$C^{10}H^{22}$	$C^{10}H^{20}$	$C^{10}H^{18}$	$C^{10}H^{16}$	$C^{10}H^{14}$ Cymène.	. . . . .	. . . . .	$C^{10}H^8$ Naphtaline.	$C^{10}H^6$	$C^{10}H^4$	$C^{10}H^2$	
$C^{11}H^{24}$	$C^{11}H^{22}$	$C^{11}H^{20}$	$C^{11}H^{18}$	$C^{11}H^{16}$ Laurène.	. . . . .	. . . . .	. . . . .	$C^{11}H^8$	$C^{11}H^6$	$C^{11}H^4$	$C^{11}H^2$
								$C^{12}H^{10}$ Diphlényle.	$C^{12}H^8$	$C^{12}H^6$	$C^{12}H^4$
									$C^{13}H^{10}$	$C^{13}H^8$	$C^{13}H^6$
									$C^{14}H^{12}$ Stilbène.	$C^{14}H^{10}$ Anthracène.	$C^{14}H^8$
											$C^{16}H^{10}$
$C^{18}H^{34}$	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	$C^{18}H^{12}$ Chrysène.

Digitized by Google

d. Classification. — D'après ce qui vient d'être dit plus haut, on comprend combien est grand le nombre des carbures d'hydrogène possibles, surtout si l'on se rappelle qu'à la plupart de ces carbures se rattachent de nombreux isomères.

Ces carbures donnent chacun naissance à une série de composés qui jouissent de propriétés spéciales et qui forment autour de chaque carbure une série *hétérologue*.

Les carbures ont été classés en séries homologues, comme il a été dit ; les composés qui dérivent de la même manière des carbures homologues se trouveront naturellement rangés en séries homologues, c'est-à-dire qu'ils différeront entre eux par CH^2 en plus ou en moins, comme les carbures dont ils dérivent. Ainsi à la série homologue des carbures saturés C^nH^{2n+2} correspond une série homologue de composés qui dérivent de ces carbures par la substitution d'un groupement oxhydryle à un atome d'hydrogène de chaque carbure. Exemple :

C^2H^5, H	C^2H^5, OH
C^3H^7, H	C^3H^7, OH
C^4H^9, H	C^4H^9, OH
C^5H^{11}, H	C^5H^{11}, OH

Après avoir étudié les carbures d'hydrogène, nous aurons donc à étudier successivement, par séries homologues, les dérivés de ces carbures, qui, d'après leur composition, d'après leurs propriétés générales, possèdent la même *fonction chimique*, comme on dit, et doivent être rangés dans un même groupe. Il nous reste donc à classer les dérivés qui viennent former autour de chaque carbure une série hétérologue.

On trouve en chimie organique des radicaux dont les uns fonctionnent comme des métaux et les autres comme des métalloïdes.

Les premiers dérivent des carbures par perte d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène. Ainsi les groupements monoatomiques C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9 sont des radicaux, appelés *radicaux alcooliques*, parce que les hydrates de ces radicaux sont les *alcools*. Le groupement C^2H^4, qui dérive de l'éthane C^2H^6 par perte de deux atomes d'hydrogène, est un radical alcoolique diatomique. Le groupement C^3H^5, qui dérive du propane C^3H^8 par perte de trois atomes d'hydrogène, est un radical alcoolique triatomique, etc.

Les seconds proviennent des radicaux alcooliques par la substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes d'hydro-

Digitized by Google

gène du radical, ou en général, de n atomes d'oxygène à $2n$ atomes d'hydrogène. Ces radicaux sont appelés *radicaux acides*. Leurs hydrates sont, en effet, des acides. Ceux-ci s'obtiennent par oxydation des alcools. Ex. :

$$\underbrace{C^2H^5, OH}_{\substack{\text{Hydrate}\\ \text{d'éthyle.}\\ \text{(Alcool ordinaire.)}}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^2H^3O, OH}_{\substack{\text{Hydrate}\\ \text{d'acétyle.}\\ \text{(Acide acétique.)}}}$$

Comme on le voit par cet exemple, l'acide acétique est l'hydrate d'un radical $C^2 H^3 O$ qui a reçu le nom d'acétyle et qui diffère du radical alcoolique $C^2 H^5$, qui porte le nom d'éthyle, par la substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes d'hydrogène.

Ces radicaux alcooliques et acides donnent, en se combinant aux autres radicaux simples ou composés, différentes familles de corps que nous allons définir :

1° *a*) Les *hydrocarbures* sont les hydrures des radicaux d'alcools. Ex. : $C^2 H^5$, H.

b) Les *aldéhydes* sont les hydrures des radicaux d'acides. Ex. : $C^2 H^3 O$, H.

2° *a*) Les *alcools* sont les hydrates des radicaux d'alcools. Ex. : $C^2 H^5$, O H.

b) Les *acides* sont les hydrates des radicaux d'acides. Ex. : $C^2 H^3 O$, O H.

3° *a*) On appelle *amines* des corps qui dérivent de l'ammoniaque par la substitution de radicaux alcooliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniaque. Ex. : $Az H^2$, $C^2 H^5$.

b) Les *amides* sont des corps qui dérivent de l'ammoniaque par la substitution de radicaux d'acides à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniaque. Ex. : $Az H^2$, $C^2 H^3 O$.

4° Les *éthers* sont en tout comparables aux sels. On peut les définir : des acides dont l'hydrogène est remplacé par un radical d'alcool.

La plupart des composés organiques rentrent dans l'une ou l'autre de ces familles. On a dû toutefois créer encore d'autres groupes de corps. C'est ainsi que l'on désigne sous le nom de *mercaptans* des alcools dont l'oxygène est remplacé par du soufre, sous celui d'*acétones* des combinaisons de radicaux d'acides avec les radicaux alcooliques, etc.

Digitized by Google

Enfin, un certain nombre de composés organiques sont encore trop peu connus pour être classés.

Les composés dont l'ensemble constitue la chimie organique et dont la constitution est connue, ont donc été divisés en un certain nombre de groupes ou familles dont les différents membres jouissent de la même fonction chimique. Ces membres forment des séries homologues qui correspondent aux séries homologues des carbures (V. p. 366). Beaucoup de corps jouissent à la fois de plusieurs fonctions : l'acide lactique, par exemple, est à la fois un alcool et un acide. Ces corps, à fonctions mixtes, sont rangés dans l'une ou l'autre des familles suivant la fonction qui y prédomine.

Une dernière distinction a été faite parmi les composés organiques : celle des *composés gras* et des *composés aromatiques*.

Aucune idée scientifique bien nette n'était attachée autrefois à ces mots.

Dans le premier groupe rentraient les graisses et les composés qui en dérivent ; dans le second, les essences et les corps qui se rangent autour de l'acide benzoïque, et dont plusieurs possèdent une odeur aromatique.

Ces corps, riches en charbon, ayant dans leurs propriétés certaines allures particulières, formèrent, à quelques exceptions près, dans la classification en séries homologues, des séries isologues des séries grasses.

Aujourd'hui on a subdivisé ce groupe de composés en deux autres; l'un comprenant les *corps aromatiques proprement dits,* et l'autre les *produits d'addition de la série aromatique,* substances plus riches en hydrogène et pouvant se transformer facilement en composés aromatiques proprement dits.

Sous le nom de COMPOSÉS AROMATIQUES PROPREMENT DITS, *on décrit les dérivés de substitution de la benzine et de quelques autres carbures qui se rapprochent, par leurs propriétés, de la benzine.*

Les fonctions des composés aromatiques et des composés gras sont, dans leur ensemble, les mêmes dans les deux séries. Mais la présence du noyau C^6H^6, dans les composés aromatiques, imprime à ces composés des propriétés nouvelles, profondes et qui sont spéciales à ce noyau.

Les quatre premières séries homologues ne renferment pas de composés aromatiques vrais; ce sont les séries grasses. Les autres séries homologues ne renferment, à une

Digitized by Google

exception près, que des composés aromatiques ; mais l'existence d'un carbure gras C^6H^6, de la cinquième série, carbure isomère de la benzine, permet de prévoir qu'on pourra obtenir des composés gras dans les séries qui aujourd'hui ne renferment que des composés aromatiques. Quant aux produits d'addition de la série aromatique, ils rentrent par leur composition dans les séries C^nH^{2n-4}, C^nH^{2n-2} et C^nH^{2n}, qui renferment surtout des composés gras et pas du tout de composés aromatiques vrais. Les produits d'addition de la série aromatique sont donc, pour ainsi dire, des termes de transition entre les composés gras et les composés aromatiques, et nous voyons que la classification sériaire n'établit pas de ligne de démarcation nette entre ces deux grandes classes de corps.

Nous décrirons, dans chaque famille, les composés aromatiques à la suite des composés gras, après avoir étudié les propriétés spéciales du noyau C^6H^6, propriétés dont jouissent tous les composés aromatiques.

1re FAMILLE. — HYDROCARBURES.

§ 185. — HYDROCARBURES DE LA 1re SÉRIE :

$$C^nH^{2n+2}.$$

a. Nomenclature. — Les noms des hydrocarbures de la première série ont été déduits, à partir du cinquième, du nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment et sont terminés par la désinence *ane*. Ex. : *pentane, hexane, heptane, décane,* etc. Les quatre premiers carbures ont reçu des noms spéciaux déduits de celui d'un de leurs dérivés, alcool ou acide, connu avant eux : *méthane, éthane, propane, butane.*

Les radicaux dont les carbures sont les hydrures sont terminés par la désinence *yle*. On désigne aussi fréquemment les carbures de la première série sous les noms d'*hydrure* de *méthyle,* d'*éthyle,* de *propyle,* .... d'*hexyle,* etc.

Digitized by Google

b. État naturel ; préparation. — 1° Un grand nombre d'hydrocarbures de la première série existent dans la nature. Le méthane se dégage de la vase des marais; les hydrocarbures supérieurs, depuis le 5e jusqu'au 16e, qui bout vers 260°, constituent par leur mélange les pétroles d'Amérique. Ceux-ci renferment encore des carbures solides qui n'entrent en ébullition qu'à une température plus élevée.

On désigne sous le nom de *paraffine* (de *parum affinis*, affinités faibles) un mélange de carbures d'hydrogène solides de la formule générale C^nH^{2n+2}.

La paraffine est un corps solide, blanc, fusible entre 45° et 65° suivant son origine. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle bout à 300° ou au-dessus. Les vapeurs s'enflamment facilement et brûlent avec une flamme très-éclairante ; aussi fabrique-t-on des bougies avec la paraffine.

2° *Le méthane a été obtenu synthétiquement en faisant passer sur du cuivre chauffé au rouge un mélange d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone.* (Berthelot.) Ces deux substances peuvent d'ailleurs être obtenues elles-mêmes par l'union des éléments. La formule suivante rend compte de la formation du méthane dans ces circonstances :

$$CS^2 + 2\,H^2S + 4\,Cu = 4\,CuS + CH^4$$

3° Les carbures supérieurs peuvent aussi être obtenus par synthèse. L'*éthane s'obtient en faisant agir le sodium sur l'iodure de méthyle,* qui se prépare par voie indirecte en partant de l'alcool méthylique. (V. *Iodure d'éthyle.*)

$$2\,CH^3I + Na^2 = 2\,INa + C^2H^6$$

Le propane s'obtient par l'action du sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle et ainsi de suite. (Wurtz.)

$$CH^3I + C^2H^5I + Na^2 = 2\,INa + C^3H^8$$

4° *Plusieurs hydrocarbures, notamment le méthane, s'obtien-*

Digitized by Google

nent en chauffant avec un excès d'alcali les acides de la série $C\ H^2\ O^2$. Ex. :

$$\underbrace{C^2H^3O.ONa}_{\text{Acétate de sodium.}} + \underbrace{NaOH}_{\text{Hydrate de sodium.}} = \underbrace{CO^3Na^2}_{\text{Carbonate de sodium.}} + \underbrace{CH^4}_{\text{Méthane.}}$$

c. Propriétés. 1° Physiques. — Les premiers termes des hydrocarbures de la série C^nH^{2n+2} sont gazeux à la température ordinaire. Le méthane est même un gaz permanent. A partir du cinquième terme, ces carbures constituent des liquides dont la densité et le point d'ébullition vont en augmentant à mesure qu'on monte dans la série. Les derniers termes sont des carbures solides à la température ordinaire.

2° Chimiques. — Ces hydrocarbures sont saturés. Aussi ne fixent-ils directement aucun élément. Sous l'influence du chlore ou du brome, ils échangent leur hydrogène contre ces métalloïdes et fournissent ainsi des produits de substitution. Les carbures monochlorés ainsi obtenus perdent leur chlore lorsqu'on les traite par la potasse :

$$\underbrace{C^2H^5Cl}_{\text{Éthane monochloré.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Hydrate de potassium.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{C^2H^5,OH}_{\text{Alcool éthylique.}}$$

Par oxydation, les carbures gras donnent des acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux.

§ 186. — Méthane.

CH^4

Synonymie : Hydrure de méthyle, protocarbure d'hydrogène, gaz des marais.

a. État naturel. — Le protocarbure d'hydrogène se dégage du fond des marais, comme il a été dit. Il est un des produits de la putréfaction des matières organiques.

Ce gaz existe aussi en petites quantités dans l'économie animale. Il se trouve, d'une manière presque constante, parmi les gaz de l'intestin. Ceux-ci sont surtout riches en

Digitized by Google

gaz des marais (jusque 56 p. 100) dans l'alimentation par les légumes secs.

Le protocarbure d'hydrogène se dégage du sol dans beaucoup de localités. On le rencontre aussi souvent dans les mines de houille, où il se mêle avec l'air atmosphérique et constitue alors un mélange connu sous le nom de *feu grisou,* qui fait explosion au contact d'une flamme. Ces explosions causent souvent la mort de nombreux ouvriers. On les évite en se servant de la *lampe de Davy,* qui se compose d'une lampe ordinaire entourée d'une cage en toile métallique. Lorsque le mélange détonant pénètre dans l'intérieur de la cage, l'explosion qui a lieu ne se propage pas au dehors. La toile métallique refroidit en effet suffisamment les gaz pour que la combinaison du gaz des marais avec l'oxygène n'ait plus lieu.

b. Propriétés. — Le méthane qu'on prépare en chauffant de l'acétate de potassium avec un excès de potasse caustique (V. § 185 p. 371), est un gaz incolore, inodore, insipide. Il est peu soluble dans l'eau et permanent. Sa densité est de 0,557.

Il brûle à l'air avec une flamme peu éclairante. Lorsqu'on le mêle à de l'oxygène, il détone au contact d'un corps en ignition.

Le chlore, sous l'influence de la lumière solaire ou d'un corps en ignition, enlève l'hydrogène au gaz des marais et met le charbon en liberté.

$$CH^4 + 2\,Cl^2 = 4\,HCl + C$$

A la lumière diffuse, des produits de substitution, parmi lesquels du chlorure de méthyle, prennent naissance.

§ 187. — HYDROCARBURES DE LA 2e SÉRIE : $C^n H^{2n}$.

a. Nomenclature. — Les noms des hydrocarbures de la deuxième série ont été déduits, pour la plupart, comme ceux des carbures de la première série, du nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment. Ils sont terminés par la désinence *ylène.* Quelques-uns de ces carbures ont des noms spéciaux,

Digitized by Google

mais on les termine presque toujours par la désinence *ène, éthylène, propylène, butylène, amylène, hexylène, heptylène,... décylène,* etc.

b. Préparation. — Les hydrocarbures C^nH^{2n} s'obtiennent dans un grand nombre de circonstances spéciales.

D'une manière générale, on *obtient des hydrocarbures de la deuxième série en chauffant les alcools monoatomiques saturés avec des agents avides d'eau.*

$$C^2H^5OH = H^2O + C^2H^4$$

On emploie ordinairement, pour opérer cette déshydratation de l'alcool, l'acide sulfurique concentré ou le chlorure de zinc.

Les alcools monoatomiques saturés peuvent d'ailleurs être obtenus synthétiquement en partant des hydrocarbures de la première série. (V. Alcools.)

c. Propriétés. — 1° Ces carbures, ainsi qu'il a été dit (V. § 184, p. 363), constituent très-probablement des édifices moléculaires saturés, mais font fonction de radicaux diatomiques. Ils s'unissent directement au chlore, au brome, à l'iode et donnent avec ces éléments des combinaisons ayant pour formule générale $C^nH^{2n}M^2$, M′ désignant un de ces métalloïdes. On peut aussi obtenir des dérivés chlorés, bromés, etc., de ces hydrocarbures. Pour cela on soumet les hydrocarbures chlorés, par exemple, à l'action d'une solution alcoolique de potasse :

$$C^2H^4Cl^2 + KOH = KCl + H^2O + C^2H^3Cl$$

L'éthylène chloré ainsi formé peut à son tour fixer du chlore et donner du chlorure d'éthylène chloré $C^2H^3Cl.Cl^2$, auquel on peut de même enlever du chlore et de l'hydrogène de manière à obtenir de l'éthylène bichloré, et ainsi de suite.

2° Les carbures C^nH^{2n} s'unissent directement aux acides sulfurique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique :

$$\underbrace{C^2H^4}_{\text{Éthylène.}} + \underbrace{SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{SO^4H, C^2H^5}_{\text{Acide éthylsulfurique.}}$$

Digitized by Google

3° Enfin, dans cette série de carbures, on constate encore de nombreux cas d'isomérie. Ainsi le second terme C^2H^4 peut exister sous deux modifications. L'un de ces hydrocarbures, l'*éthylène*, a pour formule $\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}$; l'autre, l'*éthylidène*, $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ =CH \end{matrix}$ n'est pas connu à l'état de liberté, mais existe dans un certain nombre de dérivés.

§ 188. — Éthylène.

C^2H^4

Synonymie : Gaz oléfiant, bicarbure d'hydrogène.

a. Modes de production ; préparation. — L'éthylène se forme, en même temps que le gaz des marais, dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques. Il constitue avec le protocarbure d'hydrogène et l'hydrogène la majeure partie du gaz d'éclairage.

On le prépare dans les laboratoires en chauffant de l'alcool avec 5 ou 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré. (V. § 187, p. 373.)

On lave le gaz dans un flacon laveur renfermant de la potasse, de manière à retenir les traces d'acide sulfurique entraînées mécaniquement et les anhydrides carbonique et sulfureux qui prennent naissance vers la fin de l'opération.

b. Propriétés. 1° Physiques. — Le bicarbure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur éthérée, insipide. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, liquéfiable. Sa densité est de 0,97.

2° Chimiques. — L'éthylène brûle avec une flamme très-éclairante [1].

---

[1] Lorsqu'on examine avec soin une flamme, on y remarque trois parties : au centre, un cône obscur ; à la périphérie une enveloppe mince, peu éclairante ; au milieu le champ brillant de la flamme. La partie extérieure de la flamme qui est en rapport avec l'oxygène de l'air est le siége des combustions. C'est là la partie la plus chaude et la partie oxydante de la flamme. La partie médiane de la flamme est rendue brillante par du charbon en suspension qui y est porté au rouge ; c'est là la flamme de réduction. Quant au charbon qui s'y trouve en suspension, il provient de la décomposition, sous l'influence de la chaleur, des carbures d'hydrogène qui existent dans le cône obscur.

Digitized by Google

Il se combine directement au chlore à la température ordinaire pour former du chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$. Le chlorure d'éthylène, aussi appelé *liqueur des Hollandais*, est liquide, d'une consistance huileuse (d'où le nom de gaz oléfiant donné à l'éthylène), d'une odeur éthérée et agréable. Il bout à 82°.

§ 189. — HYDROCARBURES DE LA 3e SÉRIE :

$$C^n H^{2n-2}.$$

Les carbures de cette série portent tous des noms spéciaux.

a. Préparation. — 1° L'acétylène C^2H^2 se forme dans beaucoup de circonstances, notamment dans la combustion incomplète d'une foule de substances organiques riches en charbon. Berthelot a obtenu ce corps par synthèse directe en dirigeant un courant d'hydrogène sur du charbon porté à l'incandescence sous l'influence d'un très-fort courant électrique.

2° Les autres carbures d'hydrogène de la série $C^n H^{2n-2}$ ne s'obtiennent que par un seul procédé général. Ce procédé consiste à chauffer les carbures monobromés de la série $C^n H^{2n}$ avec de l'éthylate de sodium.

$$C^nH^{2n-1}Br + C^2H^5ONa = BrNa + C^2H^5OH + C^nH^{2n-2}$$

b. Propriétés. — Ces hydrocarbures s'unissent directement au chlore et au brome. Ils fixent également une ou deux molécules des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

Quelques-uns de ces carbures sont absorbés par le chlorure cuivreux ammoniacal. L'acétylène donne avec ce réactif un précipité brun d'acétylénure cuivreux ayant pour formule :

$$\begin{matrix}(C^2HCu^2)' \\ (C^2HCu^2)'\end{matrix}\Big\rangle O$$

L'acétylène est un gaz incolore, d'une odeur particulière et désagréable. Il brûle à l'air avec une flamme très-éclairante. Il est assez soluble dans l'eau.

Digitized by Google

§ 190. — HYDROCARBURES DE LA 4e SÉRIE :

$C^n H^{2n} - 4$.

Ces hydrocarbures sont encore peu connus et ne nous arrêteront pas. Cette série contient l'essence de térébenthine $C^{10} H^{16}$ et ses isomères qui doivent être considérés comme des produits d'addition de composés aromatiques.

§ 191. — Essence de térébenthine.

$C^{10} H^{16}$.

Synonymie : Térébenthène.

a. Emploi en médecine. — L'essence de térébenthine est un excitant et un stimulant qu'on emploie tant à l'intérieur qu'à l'extérieur. Elle est, d'après Personne, le meilleur antidote du phosphore.

b. Préparation. — Certains pins et sapins laissent découler, lorsqu'on les incise, des sucs résineux de consistance fluide appelés *térébenthines*. Lorsqu'on distille la térébenthine avec de l'eau, la vapeur entraîne de l'essence de térébenthine $C^{10} H^{16}$ et il reste dans la cornue une substance amorphe, friable, transparente, jaune qui porte le nom de *colophane*. Cette matière entre dans la composition de la *poudre hémostatique* du Codex.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'essence de térébenthine est un liquide incolore, d'une odeur particulière, d'une saveur âcre et caustique. Sa densité est de 0,864 à 16°. Elle bout à 160°. L'essence de térébenthine jouit du pouvoir rotatoire ; mais elle est tantôt dextrogyre, tantôt levogyre, suivant son origine. Elle est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Cette substance dissout un grand nombre de substances, entre autres le phosphore, le soufre, le caoutchouc, les résines, etc.

2° Chimiques. — L'essence de térébenthine se charge d'ozone lorsqu'on l'agite au contact de l'air. Au bout d'un certain temps, elle jaunit et se résinifie à l'air. Elle absorbe l'acide chlorhydrique et forme avec lui deux chlorhydrates

Digitized by Google

isomères ayant pour formule $C^{10}H^{16}$. HCl, l'un liquide, l'autre solide, cristallisé, auquel son odeur et son aspect ont fait donner le nom de *camphre artificiel*. L'acide azotique oxyde l'essence de térébenthine et la transforme en acide téréphtalique $C^8H^6O^4$.

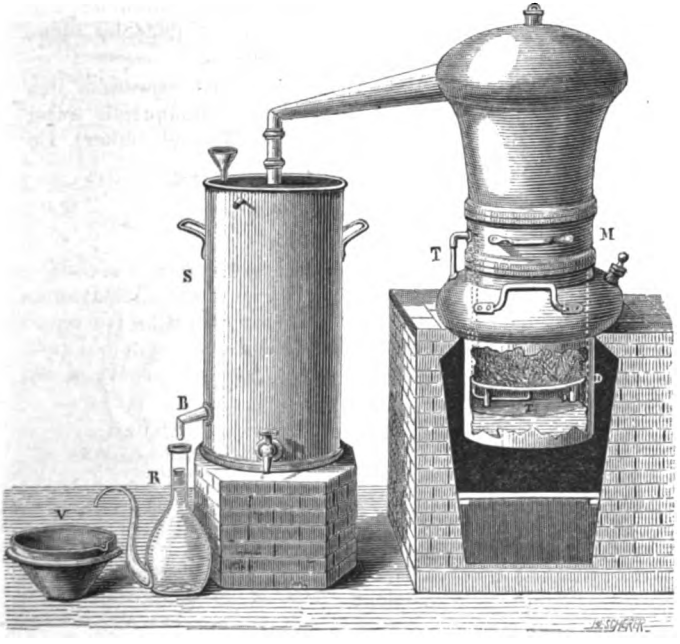


Fig. 42. — Préparation des essences (¹).

Essences hydrocarbonées. — Un grand nombre d'essences, celles de citron, de bergamote, de sabine, de genièvre, etc., sont isomères de l'essence de térébenthine, dont elles diffèrent par l'odeur, le pouvoir rotatoire, le point d'ébullition, etc. Les essences se trouvent surtout dans les fleurs et dans les fruits des plantes. Elles sont peu solubles

(¹) M, bain-marie; D, diaphragme placé dans le bain-marie et sur lequel on dispose les plantes; TT, tube conduisant la vapeur d'eau de la cucurbite sous le diaphragme.

Digitized by Google

dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, etc. Elles s'altèrent presque toutes à l'air. Les essences sont assez souvent employées en médecine sous forme d'oléo-saccharures pour parfumer des médicaments. On appelle *oléo-saccharures* des mélanges d'essence et de sucre pulvérisé, qu'on prépare en triturant ensemble ces deux substances. Les essences se trouvent dans les oléo-saccharures dans un grand état de division.

On extrait quelquefois les essences par *expression* des parties des plantes qui les renferment. Quelquefois aussi on les extrait à l'aide de dissolvants (alcool, éther). Le plus grand nombre d'essences se prépare par *distillation*, soit en chauffant les plantes aromatiques avec de l'eau, soit en faisant passer de la vapeur d'eau sur ces plantes (V. *fig.* 42). On recueille les produits de la distillation (eau et essence) dans des *récipients florentins*, où les essences se séparent de l'eau et s'accumulent dans la partie supérieure du récipient si elles sont plus légères que l'eau, ou au fond de l'appareil si elles sont plus lourdes. Le récipient est d'ailleurs disposé de façon à ce que, dans les deux cas, l'excès d'eau puisse s'écouler (V. *fig.* 43). L'essence s'accumule donc dans le récipient.

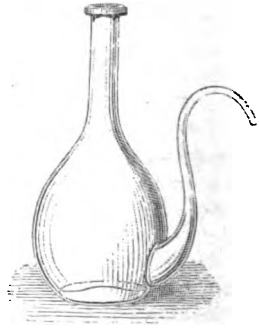


Fig. 43. — Récipient florentin.

§ 192. — HYDROCARBURES DE LA 5e SÉRIE :

$$C^n H^{2n-6}.$$

Les carbures de la série C^nH^{2n-6} et des séries supérieures appartiennent, à une exception près, au groupe des composés aromatiques. L'hydrocarbure aromatique le plus simple, celui d'où dérivent tous les autres composés aromatiques, est la benzine C^6H^6. Ce corps jouit de propriétés spéciales dont nous allons faire l'étude. Ces propriétés se retrouvent d'ailleurs dans tous les composés aromatiques.

Digitized by Google

a. Propriétés spéciales du carbure aromatique C^6H^6. 1° Dérivés chlorés. — Lorsqu'on fait agir à la lumière diffuse le chlore sur la benzine, on obtient une série de produits de substitution analogues aux dérivés substitués de l'éthane, comme le fait comprendre le tableau suivant :

Dérivés chlorés de la benzine.		Dérivés chlorés de l'éthane.	
C^6H^5Cl	Benzine monochlorée,	C^2H^5Cl	Éthane monochloré,
$C^6H^4Cl^2$	dichlorée,	$C^2H^4Cl^2$	dichloré,
$C^6H^3Cl^3$	trichlorée, etc.	$C^2H^3Cl^3$	etc.
$C^6H^2Cl^4$		$C^2H^2Cl^4$	
$C^6H\,Cl^5$		$C^2H\,Cl^5$	
C^6Cl^6		C^2Cl^6	

Mais si nous comparons entre eux la benzine et l'éthane monochlorés, par exemple, nous constatons entre ces deux corps une différence profonde.

a) L'éthane monochloré perd son chlore lorsqu'on le traite par la potasse.

$$C^2H^5.Cl + KOH = KCl + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}}$$

b) La benzine monochlorée ne perd pas son élément halogène sous l'influence de la potasse même en fusion.

2° Dérivés nitrés. — *a*) Lorsqu'on traite la benzine par l'acide nitrique, on obtient des produits de substitution nitrés.

$$C^6H^6 + AzO^2H = H^2O + \underbrace{C^6H^5\,(AzO^2)}_{\text{Nitrobenzine.}}$$

Lorsqu'on chauffe le mélange de benzine et d'acide nitrique, il se forme de la binitrobenzine $C^6H^4\,(AzO^2)^2$ ou même de la trinitrobenzine $C^6H^3\,(AzO^2)^3$.

b) L'éthane ne subit aucune action analogue de la part de l'acide azotique. Les dérivés nitrés des carbures gras ne peuvent s'obtenir qu'indirectement.

3° Dérivés sulfureux. — *a*) Lorsqu'on chauffe la benzine avec de l'acide sulfurique, les deux corps agissent l'un

Digitized by Google

sur l'autre ; il s'élimine de l'eau et l'on obtient des acides, qu'on a appelés sulfoconjugués, par la substitution du reste sulfureux SO^3H à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Ex. :

$$C^6H^6 + SO^4H^2 = H^2O + \underbrace{C^6H^5\,(SO^3H)}_{\text{Acide phénysulfureux.}}$$

$$C^6H^6 + 2\,(SO^4H^2) = 2H^2O + \underbrace{C^6H^4\,(SO^3H)^2}_{\text{Acide phénylène-disulfureux.}}.$$

Ces acides sulfoconjugués, fondus avec de la potasse, donnent des phénols par la substitution de l'oxhydryle aux restes SO^3 H. (Dusart, Wurtz, Kekulé.)

$$C^6H^5SO^3H + 2KOH = SO^3K^2 + H^2O + C^6H^5,OH.$$

b) L'éthane n'est pas attaqué par l'acide sulfurique.

4° Produits d'oxydation. — *a*) La benzine offre une grande résistance aux agents d'oxydation. Lorsque ces agents sont très-puissants, la molécule se détruit et il se forme de l'anhydride carbonique et de l'acide oxalique. En outre, on trouve, parmi les produits d'oxydation, de petites quantités des acides benzoïque $C^7H^6O^2$ et phtalique $C^8H^6O^4$ qui, comme on le voit par leurs formules, renferment plus de carbone que la benzine et sont, par conséquent, formés par synthèse, c'est-à-dire qu'une molécule de benzine étant détruite avec formation d'acide carbonique et d'acide formique, ce dernier concourt à la formation de l'acide benzoïque et de l'acide phtalique en se soudant à une molécule de benzine non encore détruite, l'une et l'autre molécule perdant de l'hydrogène par oxydation.

$$C^6H^6 + CHOOH + O = H^2O + C^7H^6O^2$$

Jamais on n'obtient dans l'oxydation de la benzine d'acide renfermant 6 atomes de carbone.

b) Les carbures gras, au contraire, donnent par oxyda-

Digitized by Google

tion des acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux.

5° Dérivés hydroxylés. — En substituant à un atome d'hydrogène de l'éthane le groupe oxhydryle OH, on obtient l'hydrate d'éthyle $C^2H^5.OH$. Une substitution analogue dans la benzine donne l'hydrate de phényle $C^6H^5.OH$, le résidu C^6H^5 ayant reçu le nom de phényle.

Ce sont les dérivés hydroxylés de la benzine et des carbures gras qui, de tous les dérivés étudiés jusqu'à présent, présentent les différences les plus profondes. Ces différences sont telles qu'on a fait, des dérivés hydroxylés de la benzine, une classe spéciale de corps.

Le composé $C^2H^5.OH$ est un *alcool*.

Le composé $C^6H^5.OH$ est un *phénol*.

Nous comparerons plus loin les propriétés du phénol à celles des alcools. (V. *Phénols*.)

En résumé :

I. La benzine C^6H^6 se scinde difficilement sous l'influence des réactifs ; elle offre à leur action une résistance relativement plus grande que les carbures gras.

II. L'hydrogène en est facilement remplaçable par des éléments ou des résidus monoatomiques, et les composés substitués obtenus ainsi gardent les allures du noyau. La plupart des corps ainsi formés ont leurs analogues dans la série grasse, mais n'ont pu le plus ordinairement être obtenus dans cette série que par des moyens détournés et moins simplement que dans la série aromatique.

III. Enfin, parmi les dérivés de la benzine se trouvent trois classes de corps qui n'ont pas, jusqu'à présent du moins, leurs analogues parmi les composés gras. Ces corps sont : les quinones, les dérivés azoïques et les dérivés diazoïques. Le cadre de cet ouvrage ne me permet pas de faire l'étude de ces composés. Quant aux phénols, on peut les comparer aux alcools tertiaires. (V. *Phénols*.)

D. Homologues de la benzine. — Nous avons vu (§ 184, p. 362) que deux corps sont homologues vrais lorsqu'ils diffèrent par CH^2 non pas en formule brute, mais par le groupe diatomique $(CH^2)''$ intercalé entre deux atomes de carbone de l'un.

Tous les faits connus prouvent que la benzine n'a pas d'homologue vrai. Les carbures qui renferment CH^2 ou

Digitized by Google

nCH^2 de plus que la benzine, en dérivent tous par la substitution du méthyle CH^3, de l'éthyle C^2H^5, de l'amyle C^5H^{11}, c'est-à-dire d'un résidu monoatomique de carbure gras saturé, à un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau $(C^6)''$.

L'hydrocarbure C^7H^8, par exemple, peut être représenté par la formule de constitution :

$$C^6H^5 — CH^3$$

Kekulé a nommé *chaînes latérales* ces radicaux alcooliques qui se sont substitués à l'hydrogène du noyau $(C^6)''$.

Le toluène, au contraire, a des homologues vrais qui sont : l'éthylbenzine, la propylbenzine, etc.

$C^6H^5 — CH^3$	$C^6H^5\text{-}(CH^2)\text{-}CH^3$	$C^6H^5\text{-}(CH^2)^n\text{-}CH^3$
Toluène.	Éthylbenzine.	Formule générale des homologues du toluène.

Les propriétés de l'éthylbenzine sont en effet tout à fait comparables à celles du toluène.

La substitution de l'hydrogène de la benzine par un résidu alcoolique peut se faire deux fois, trois fois, etc. D'après ce qui précède, on voit que l'on obtient ainsi des corps ayant même formule brute, mais qui diffèrent les uns des autres par leur constitution. Ainsi les deux corps

$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$	et	$C^6H^5\text{-}C^2H^5$
Diméthylbenzine (xylène).		Éthylbenzine.

ont même formule brute et diffèrent complétement par leurs propriétés. Ce sont des *isomères par compensation.*

La constitution des carbures homologues de la benzine a été démontrée par les belles synthèses de Fittig et Tollens.

Ces deux chimistes, appliquant à la série aromatique le procédé indiqué par Wurtz pour la synthèse des carbures homologues de la série grasse, ont préparé un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques. Ce procédé consiste à chauffer

Digitized by Google

avec du sodium un mélange de benzine bromée et du bromure ou de l'iodure d'un radical alcoolique. Ex. :

$$C^6H^5Br + CH^3Br + Na^2 = 2NaBr + \underbrace{C^6H^5\text{-}CH^3}_{\text{Méthylbenzine (toluène).}}$$

$$C^6H^4\begin{matrix}/Br\\ \backslash Br\end{matrix} + 2CH^3Br + 2Na^2 = 4NaBr + \underbrace{C^6H^4\begin{matrix}/CH^3\\ \backslash CH^3\end{matrix}}_{\text{Diméthylbenzine (xylène).}}$$

$$C^6H^5Br + C^2H^5Br + Na^2 = 2NaBr + \underbrace{C^6H^5\text{-}C^2H^5}_{\text{Ethylbenzine (isomérique avec le xylène).}}$$

Les principaux homologues de la benzine sont les suivants :

C^6H^6	Benzine		
C^7H^8	Toluène	$C^6H^5—CH^3$	
C^8H^{10}	Xylène	$C^6H^4\begin{matrix}/CH^3\\ \backslash CH^3\end{matrix}$	Diméthylbenzine.
		$C^6H^5—C^2H^5$	Éthylbenzine.
C^9H^{12}	Cumène	$C^6H^5—C^3H^7$	Isopropylbenzine.
		$C^6H^5—C^3H^7$	Propylbenzine.
	Mésitylène	$C^6H^3\equiv(CH^3)^3$	Triméthylbenzine.
		$C^6H^4\begin{matrix}/CH^3\\ \backslash C^2H^5\end{matrix}$	Méthyléthylbenzine.
$C^{10}H^{14}$	Cymène (de l'essence de cumin)	$C^6H^4\begin{matrix}/CH^3\\ \backslash C^3H^7\end{matrix}$	Méthylpropylbenzine.
	Cymène (du camphre)	$C^6H^4\begin{matrix}/CH^3\\ \backslash C^3H^7\end{matrix}$	Méthylisopropylbenzine.
		$C^6H^4\begin{matrix}/C^2H^5\\ \backslash C^2H^5\end{matrix}$	Diéthylbenzine.
	Durol	$C^6H^2\equiv(CH^3)^4$	Tétraméthylbenzine.

Digitized by Google

Ces carbures jouissent de propriétés mixtes et donnent des dérivés appartenant les uns à la série grasse, les autres à la série aromatique, suivant que la substitution se fait dans le résidu gras CH^3, C^2H^5, C^3H^7, etc., ou dans le résidu aromatique C^6H^5. Le toluène donnera, par exemple, les deux séries de dérivés :

$C^6H^5.CH^3$ Toluène.	$C^6H^5.CH^3$ Toluène.
$C^6H^4Cl.CH^3$ Toluène chloré.	$C^6H^5.CH^2Cl$ Chlorure de benzyle.
$C^6H^4OH.CH^3$ Crésylol (phénol).	$C^6H^5.CH^2OH$ Alcool benzylique.
$C^6H^4AzH^2.CH^3$ Toluidine.	$C^6H^5CH^2AzH^2$ Benzylamine.
	$C^6H^5.COOH$ Acide benzoïque.
	$C^6H^5.COH$ Aldéhyde benzoïque.

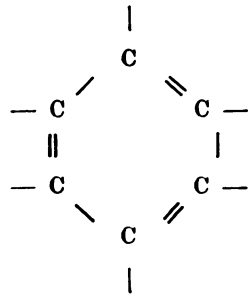
c. Constitution des composés aromatiques. — Il nous reste à étudier la constitution des composés aromatiques. Nous déduirons ensuite de cette constitution l'existence de trois séries d'isomères spéciales aux composés aromatiques. Enfin, il nous restera à montrer que la théorie permet d'expliquer les produits d'addition de la série aromatique.

Kekulé est le premier qui ait abordé l'étude de la constitution des composés aromatiques, et malgré d'autres tentatives plus récentes, les idées qu'il a émises ont encore aujourd'hui cours dans la science. Loin de s'affaiblir par le nombre immense de faits dont elle a suscité la découverte, l'hypothèse de Kekulé a, au contraire, pris des bases de plus en plus solides et s'est élevée aujourd'hui au rang d'une *théorie*.

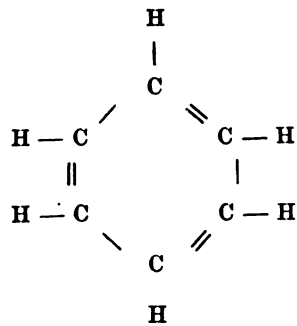
Partant de ces faits que les composés aromatiques les plus simples renferment *six* atomes de carbone et que les corps de ce groupe plus riches en carbone sont susceptibles de fournir, dans des conditions convenables, des substances renfermant au moins six atomes de carbone, Kekulé admet dans toutes les combinaisons aromatiques un seul et même

Digitized by Google

groupe, un noyau composé de six atomes de carbone, possédant encore six atomicités libres. Ces six atomes seraient groupés en anneau (chaîne fermée) ; ils ne seraient pas reliés entre eux de la même manière que dans la série grasse, mais chaque atome échangerait deux atomicités avec un atome de carbone voisin et une troisième avec un troisième atome de carbone. Chacun des atomes de carbone conserve donc une atomicité libre, comme le montre le symbole suivant :



Dans la benzine, les six atomicités libres sont saturées par six atomes d'hydrogène :



Kekulé admet de plus que les six atomes d'hydrogène se trouvent dans des conditions absolument identiques, qu'ils possèdent tous la même valeur ; c'est pour représenter

Digitized by Google

graphiquement cette symétrie de la benzine qu'il a placé les six atomes de carbone aux six angles d'un hexagone régulier.

Cette formule de la benzine, carbure fondamental de la série aromatique, est en accord avec les faits; elle donne surtout une explication de la grande stabilité des corps aromatiques, de la résistance que le noyau benzique oppose aux agents chimiques : une chaîne ouverte s'attaquera évidemment plus facilement qu'une chaîne fermée.

De la benzine ainsi constituée, dérivent tous les corps aromatiques par la substitution, à un ou plusieurs atomes d'hydrogène, de radicaux ou de groupes monoatomiques. Exemples :

C^6H^5Cl	$C^6H^4Cl^2$	C^6H^5OH	$C^6H^5(AzH^2)$
Chlorobenzine (Chlorure de phényle).	Dichlorobenzine.	Phénol.	Amidobenzine (aniline).
$C^6H^5CH^3$	$C^6H^4(CH^3)^2$	$C^6H^3(CH^3)^3$	
Toluène.	Diméthylbenzine.	Triméthylbenzine.	
$C^6H^5C^2H^5$	$C^6H^4(CH^3)C^2H^5)$	$C^6H^4(CH^3)(C^3H^7)$	
Ethylbenzine.	Méthyléthylbenzine.	Méthylpropylbenzine.	
$C^6H^5CO^2H$	$C^6H^4(CO^2H)^2$	$C^6H^3(CO^2H)^3$ etc.	
Acide benzoïque.	Acide phtalique.	Acide trimésique.	

Les groupes qui entrent ainsi par substitution dans la benzine ont été désignés par Kekulé sous le nom de *chaînes latérales.*

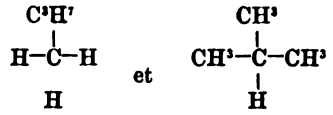
Les six atomes d'hydrogène de la benzine, d'après la formule symétrique de Kekulé, se trouvent répartis également dans la molécule : ils sont donc tous équivalents. Si l'on introduit par substitution dans la benzine un seul groupe, en quelque endroit que la substitution ait lieu, on ne pourra obtenir qu'un seul dérivé monosubstitué, et, en effet, on ne connaît qu'une seule benzine monochlorée, qu'un seul phénol, qu'une seule phénylamine, qu'un seul acide benzoïque, etc.

d. Isoméries de position. — Nous avons vu précédemment que les hydrocarbures homologues de la série grasse peuvent avoir des isomères nombreux, d'autant plus nombreux qu'ils occupent un rang plus élevé dans la série.

Si nous substituons, par exemple, dans le méthane, à un

Digitized by Google

atome d'hydrogène le résidu monoatomique C^3H^7, ou à trois hydrogènes trois résidus CH^3, nous aurons deux carbures ayant même formule brute C^4H^{10}, mais dont les propriétés sont différentes.

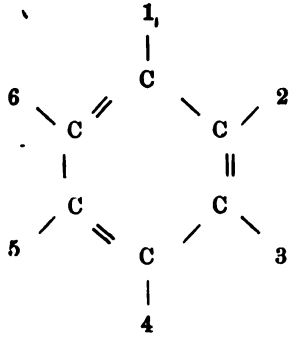


De même l'éthylbenzine et la diméthylbenzine sont deux isomères du même ordre.

Nous avons désigné ces isomères sous le nom d'isomères *par compensation*.

Il me reste à dire quelques mots sur une autre espèce d'isomérie qui, sans être spéciale à la série aromatique, imprime encore des caractères particuliers à ces composés ; je veux parler de l'isomérie *de position*.

Représentons le noyau benzique C^6H^6 par un hexagone, comme je l'ai fait dans le chapitre précédent, et remplaçons les six atomes d'hydrogène par les chiffres, 1, 2, 3, 4, 5, 6.



La méthylbenzine (toluène) ne pourra avoir d'isomère, quel que soit l'hydrogène auquel le groupe méthyle se substitue. C'est là une conséquence de ce fait déjà déve-

Digitized by Google

loppé que la molécule de la benzine est symétrique, et de fait, on n'est pas arrivé à préparer un isomère du toluène.

Mais supposons que dans le toluène le méthyle occupe la place 1, et remplaçons un second hydrogène par un nouveau reste méthyle, de manière à donner naissance à une diméthylbenzine.

Ce nouveau reste méthyle pourra occuper cinq places différentes, de telle sorte que les positions relatives des deux groupes méthyles de la benzine seront représentées par les symboles (1.2) (1.3) (1.4) (1.5) (1.6). De ces cinq diméthylbenzines, la première (1.2) et la dernière (1.6) doivent être identiques, vu la symétrie de la benzine; il en est de même de la troisième (1.3) et de la cinquième (1.5). Il nous restera en somme trois diméthylbenzines isomériques, savoir les composés (1.2) (1.3) et (1.4). On connaît en effet trois xylènes isomériques et on n'a jamais pu préparer de quatrième diméthylbenzine.

Tous les dérivés deux fois substitués de la benzine nous offrent ces trois cas d'isoméries, et aucune quatrième isomérie du même ordre n'est connue.

Ces trois séries d'isomères sont désignées sous les noms d'*ortho-série,* de *méta-série* et de *para-série.*

Si maintenant nous envisageons des dérivés trois fois substitués, par exemple les triméthylbenzines, on constatera facilement, par des considérations du même ordre que précédemment, qu'il existe trois isomères qui seront représentés par les symboles :

1.2.3 ; 1.2.4 ; 1.3.5.

Tous ces faits prêtent un nouvel appui à la théorie si féconde de Kekulé. Dans les mêmes réactions on obtient le plus souvent deux ou même les trois isomères possibles.

e. Produits d'addition de la série aromatique. — Les carbures aromatiques peuvent, comme les carbures gras non saturés, donner des produits d'addition, *mais ils ne retournent pas au type saturé* C^nH^{2n+2} *comme ces derniers.* De plus, les produits d'addition de la série aromatique peuvent retourner facilement aux composés aromatiques proprement dits.

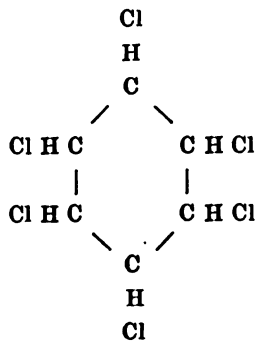
Ce sont ces particularités qui ont fait ranger les composés dont il s'agit dans une classe spéciale, bien qu'ils

Digitized by Google

rentrent par leur composition dans les séries C^nH^{2n-4}, C^nH^{2n-2} et C^nH^{2n}, qui renferment surtout des composés gras. Les produits d'addition de la série aromatique sont donc pour ainsi dire des termes de transition entre les composés gras et les composés aromatiques, et nous voyons que la classification sériaire n'établit pas de ligne de démarcation nette entre ces deux grandes classes de corps.

Si nous considérons, par exemple, le dipropargyle, isomère gras de la benzine, nous voyons que ce carbure fixe 8 atomes de chlore et retourne au type saturé C^nH^{2n+2}, tandis que la benzine ne fixe que 6 atomes de chlore et donne un hexachlorure $C^6H^6Cl^6$.

La constitution de la benzine rend ici encore facilement compte de ce fait. Les doubles liaisons qui unissent entre eux les carbones dans la benzine, se défont et les 6 atomes de carbone ne sont plus unis que par l'échange d'une atomicité. Il en résulte 6 atomicités libres que le chlore peut satisfaire, comme le fait comprendre le symbole ci-dessous :



Nous trouvons ici encore une preuve de la difficulté qu'éprouve le noyau à se détruire, à devenir chaîne ouverte. Si quelque part la chaîne s'ouvrait, il en résulterait deux nouvelles atomicités libres et comme conséquence l'addition de deux nouveaux atomes de chlore et l'obtention d'un corps dérivé de la série grasse saturée.

Tous les produits d'addition des composés aromatiques ont les allures générales de ces composés et retournent facilement à la série aromatique proprement dite.

Digitized by Google

L'essence de térébenthine est un corps de cette nature. Elle doit être considérée comme un bihydrure de cymène.

$$C^8H^4.\ (H^2)\begin{cases} C^2H^6 \\ CH^3 \end{cases}$$

En effet, 1° elle peut donner deux nouveaux produits d'addition. On connaît un monochlorhydrate de térébenthine $C^{10}H^{16}.\ HCl$ et un dichlorhydrate $C^{10}H^{16}.\ 2HCl$. On ne connaît pas de produit d'addition plus riche, et l'on voit que dans la térébenthine il y a deux éléments monoatomiques ajoutés au cymène, dans le chlorhydrate de térébenthine il y en a 4, et dans le dichlorhydrate il y a addition de 6 éléments monoatomiques.

2° Elle fixe deux éléments de brome et le produit obtenu perd de l'acide bromhydrique par distillation ; il se forme alors du cymène.

3° L'acide sulfurique transforme aussi l'essence de térébenthine en cymène. L'hydrogène perdu par l'essence de térébenthine réduit l'acide sulfurique à l'état d'anhydride sulfureux (Riban).

$$C^{10}H^{16} + SO^4H^2 = 2H^2O + SO^2 + C^{10}H^{14}$$

Les camphres, dont la constitution est encore mal connue, doivent être rangés également parmi les produits d'addition de la série aromatique.

§ 193. — Benzine.

C^6H^6

a. Modes de production. — La benzine s'obtient : 1° en distillant de l'acide benzoïque avec un excès de chaux. (V. *Acides*.)

$$\underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{Acide benzoïque.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{C^6H^6}_{\text{Benzine.}}$$

Digitized by Google

2° Par l'action de la chaleur sur l'acétylène. Cette synthèse de la benzine a été réalisée par Berthelot.

$$\underbrace{3\ C^2H^2}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^6H^6}_{\text{Benzine.}}$$

3° L'industrie livre aujourd'hui au commerce de grandes quantités de benzine qu'elle obtient en distillant les huiles de goudron de houille et recueillant le produit qui passe à 81°.

b. Propriétés. — La benzine est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur spéciale. Sa densité est de 0,88 à 15°. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'alcool et dans l'éther. La benzine cristallise à 0° et bout à 81°.

Elle dissout l'iode, le soufre, le phosphore et beaucoup de matières organiques.

Les propriétés chimiques de la benzine ont déjà été décrites (V. § 192, p. 379). Ce carbure brûle facilement; il donne une flamme très-brillante et fuligineuse.

§ 194. — Hydrocarbures isologues des carbures aromatiques C^nH^{2n-6}.

Nous avons vu que la benzine C^6H^6 a une stabilité beaucoup plus considérable que les carbures gras non saturés. Il en résulte que dans les réactions, au lieu de tendre à se saturer, elle donne plutôt des produits de substitution. Elle se comporte donc, d'une façon générale, comme les carbures gras saturés de la série C^nH^{2n+2}. Aussi la série C^nH^{2n-6}, à laquelle appartient la benzine, est-elle nommée quelquefois *série aromatique saturée.*

Les séries isologues suivantes sont à la série aromatique saturée ce que les séries grasses non saturées sont à la première série. Les isologues des homologues de la benzine dérivent en effet du noyau benzénique par substitution de résidus gras appartenant à des carbures non saturés, comme ses homologues en dérivent par substitution de résidus gras appartenant à la série saturée.

L'éthylbenzine C^8H^{10} a pour isologue le cinnamène ou vinylbenzine C^8H^8.

Digitized by Google

Le premier dérive de la benzine par la substitution à un atome d'hydrogène de la benzine du groupe C^2H^5, le second par la substitution du groupe ($CH = CH^2$). Le groupe $(C^2H^3)'$ est à l'éthylène C^2H^4 ce que le groupe $(C^2H^5)'$ est à l'éthane C^2H^6.

$$\underbrace{C^6H^5 - (C^2H^5)}_{\text{Éthylbenzine.}} \qquad \underbrace{C^6H^5 - (C^2H^3)}_{\text{Cinnamène.}}$$

A la propylbenzine correspond de même l'allylbenzine.

$$\underbrace{C^6H^5 - (C^3H^7)}_{\text{Propylbenzine.}} \qquad \underbrace{C^6H^5 - (C^3H^5)}_{\text{Allylbenzine.}}$$

On le voit, les carbures isologues aromatiques tiennent à l'existence des carbures isologues gras et en dérivent.

Les propriétés de ces isologues seront donc en tout semblables aux propriétés des homologues de la benzine. Et j'aurais à répéter ici tout ce que j'ai dit précédemment. De plus, n'étant pas saturés, ils se comportent comme les carbures gras non saturés, c'est-à-dire qu'ils peuvent s'unir directement au chlore, au brome, à l'iode et retourner au type aromatique saturé.

Les différentes séries homologues aromatiques, provenant de la substitution à l'hydrogène de la benzine de résidus gras, ne sont donc qu'au nombre de quatre, puisque, si l'on excepte le dipropargyle, tous les carbures gras connus appartiennent jusqu'à présent aux quatre premières séries homologues. Ainsi pour le 12e terme de la série C^nH^{2n-6} les isologues possibles sont :

$$\begin{array}{cccc} C^6H^5\,(C^6H^{11}) & C^6H^5\,(C^6H^9) & C^6H^5\,(C^6H^7) & C^6H^5\,(C^6H^5) \\ C^{12}H^{16} & C^{12}H^{14} & C^{12}H^{12} & C^{12}H^{10} \end{array}$$

Le carbure $C^{12}H^{10}$ est le diphényle. Il provient, comme on le voit, de la substitution à l'hydrogène de la benzine, non plus d'un résidu gras, mais du résidu aromatique C^6H^5 de la benzine.

Mais dans ces séries homologues se trouvent des carbures

Digitized by Google

dont l'origine est différente. Ils ne s'obtiennent pas par substitution à de l'hydrogène de la benzine de résidus divers, mais sont des produits de condensation de la benzine elle-même. Ils jouent le rôle de carbures fondamentaux aromatiques, comme la benzine constitue le carbure fondamental de la série aromatique saturée, et donnent des dérivés substitués. Ils ne peuvent revenir par addition, comme les carbures aromatiques non saturés dont j'ai parlé jusqu'ici, à la série aromatique saturée, tout comme la benzine ne peut passer par addition à la série grasse. Ces nouveaux carbures dérivent de la benzine d'après une loi très-simple. Pour chaque molécule de benzine condensée, il y a perte de deux CH^2.

Carbures fondamentaux aromatiques :

Séries.	Noms.	Formules.
C^nH^{2n-12}	Naphtaline.	$C^{10}H^8 = 2C^6H^6 - 2CH^2$
C^nH^{2n-18}	Anthracène.	$C^{14}H^{10} = 3C^6H^6 - 4CH^2$
C^nH^{2n-24}	Chrysène.	$C^{18}H^{12} = 4C^6H^6 - 6CH^2$
C^nH^{2n-30}	Idrialène.	$C^{22}H^{14} = 5C^6H^6 - 8CH^2$

Comme la benzine, ces nouveaux carbures fondamentaux ne peuvent donner, par oxydation, d'acides ayant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux. On peut obtenir des acides, mais par destruction du noyau comme cela arrive pour la benzine. Ainsi, lorsqu'on oxyde la naphtaline $C^{10}H^8$, on obtient de l'acide phtalique $C^8H^6O^4$.

Comme pour la benzine les produits de substitution hydroxylés sont des phénols. Aucun de ces carbures ne peut donner d'alcools proprement dits, comme le font les homologues supérieurs de la benzine et, en général, tous les carbures, à l'exception des carbures fondamentaux aromatiques.

La *naphtaline* $C^{10}H^8$ se trouve en grande quantité parmi les produits de la distillation de la houille qui passent à une température élevée. Ce carbure est en lames blanches, brillantes, fusibles à 79°. La naphtaline bout à 220° environ ; mais se sublime à une température inférieure. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

La naphtaline a quelquefois été employée dans le traitement des affections des bronches.

Digitized by Google

L'*anthracène* $C^{14}H^{10}$ se retire également du goudron de houille. Ce carbure entre en fusion à 213° et bout vers 370°. Grœbe et Libermann sont parvenus à transformer ce carbure en *alizarine*, matière colorante de la garance.

2e FAMILLE. — ALCOOLS.

§ 195. — ALCOOLS EN GÉNÉRAL.

a. Définition. Nous avons vu que les alcools sont des hydrates de radicaux, qu'on a appelés radicaux d'alcools (V. § 184, p. 236). Aux radicaux d'alcools d'atomicités différentes, correspondent des alcools d'atomicités différentes.

Ainsi, par exemple, le radical C^2H^5 est monoatomique ; en le saturant par de l'oxhydryle, on obtient un alcool monoatomique $C^2H^5.OH$. C'est l'alcool ordinaire.

Le radical C^2H^4 est diatomique. Ses deux atomicités peuvent être satisfaites par deux oxhydryles. On obtient alors un alcool diatomique $C^2H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$, le *glycol*. On peut rapprocher les formules C^2H^5OH et $C^2H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$, des formules KOH et $Ba \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ qui représentent les hydrates, la première d'un métal monoatomique, la seconde d'un métal diatomique. Si l'on conçoit qu'au lieu de saturer le radical C^2H^4 par deux oxhydryles, on ne le combine qu'à un seul résidu (OH), on obtient un radical monoatomique $C^2H^4—OH$. Ce radical a reçu le nom d'*oxéthylène*. Il est important à connaître, car il nous permettra de comprendre la constitution de plusieurs corps qui se trouvent dans l'organisme. (V. *Névrine*.)

Outre les alcools monoatomiques et les alcools diatomiques ou *glycols*, il existe deux alcools triatomiques dont le seul important est la glycérine ordinaire, deux alcools tétratomiques. Il n'existe pas jusqu'à présent d'alcool pentatomique bien caractérisé ; enfin la mannite est un alcool hexatomique.

Digitized by Google

b. Fonction. — Les alcools jouissent tous de la propriété de se combiner aux acides pour former des corps neutres qu'on appelle *éthers*. Un éther est un alcool dans lequel l'hydrogène de l'oxhydryle a été remplacé par un radical d'acide. Lorsqu'on fait agir directement un acide sur un alcool, l'hydrogène de l'alcool et l'oxhydryle de l'acide se combinent et il y a en même temps formation d'éther et formation d'eau par double décomposition. Ex. :

$$\underbrace{C^2H^4.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^2H^4OC^2H^3O}_{\text{Éther acétique.}} + \underbrace{H.OH.}_{\text{Eau.}}$$

Il est facile de comprendre que les alcools monoatomiques dans la molécule desquels n'entre qu'un oxhydryle ne peuvent donner naissance qu'à une seule espèce d'éthers.

Il n'en est pas de même des alcools diatomiques. Ceux-ci peuvent donner naissance à deux espèces d'éthers. On peut, par exemple, traiter le glycol ordinaire par une seule molécule d'acide :

$$\underbrace{C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^2H^4\begin{cases}OC^2H^3O\\OH.\end{cases}}_{\text{Monoacétine du glycol.}} + \underbrace{HOH.}_{\text{Eau.}}$$

On obtient dans ce cas la *monoacétine* du glycol, avec élimination d'une seule molécule d'eau. Le corps ainsi formé est un composé tenant à la fois des propriétés des éthers et de celles des alcools.

Mais si l'on traite le glycol par deux molécules d'acide acétique, on obtient un éther complet, la *diacétine* du glycol, avec élimination de deux molécules d'eau :

$$\underbrace{C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^2H^3O.OH\\C^2H^3O.OH\end{matrix}}_{\text{Acide acétique. (2 mol.)}} = \underbrace{C^2H^4\begin{cases}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{cases}}_{\text{Diacétine.}} + \underbrace{\begin{matrix}H.OH\\H.OH\end{matrix}}_{\text{Eau. (2 mol.)}}$$

c'est là ce qui caractérise les glycols.

Digitized by Google

La glycérine donne naissance à trois espèces d'éthers, comme les formules suivantes le font comprendre :

$$C^3H^5-\begin{cases}OC^2H^3O\\OH.\end{cases}\qquad C^3H^5-\begin{cases}OC^2H^3O\\OH\end{cases}\qquad C^3H^5-\begin{cases}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{cases}$$

La mannite donne naissance à des éthers hexacides (mannite hexa-stéarique) avec élimination de six molécules d'eau.

c. Division. — Les alcools se divisent en alcools *primaires, secondaires* et *tertiaires*.

1° Considérons, par exemple, l'alcool éthylique C^2H^5,OH. On peut le regarder comme de l'alcool méthylique

$$\begin{array}{l} H\\ |\\ C-H\\ |\\ OH \end{array}\ H,$$

dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le radical CH^3

$$\begin{array}{l} CH^3\\ |\\ C-H\\ |\\ OH \end{array} = C^2H^5.OH.$$

Cette substitution d'un seul radical à un atome d'hydrogène de l'alcool méthylique a fait donner à ces alcools le nom d'alcools *primaires*.

Comme on le voit, il entre dans la molécule des alcools primaires *le groupement* $CH^2.OH$ *qui est caractéristique pour les alcools primaires*. Les alcools primaires jouissent de la propriété caractéristique de *donner des acides sous l'influence des agents d'oxydation*. Ex. :

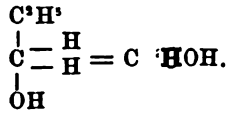
$$\begin{array}{l} CH^3\\ |\\ C-H\\ |\\ OH \end{array} + O^2 = H^2O + \begin{array}{l} CH^3\\ |\\ C=O\\ |\\ OH \end{array}$$

Digitized by Google

Les deux atomes d'hydrogène du groupement CH^2OH peuvent en effet être remplacés par un atome d'oxygène diatomique. Le groupement CO. OH qui résulte de cette substitution, est caractéristique pour les acides.

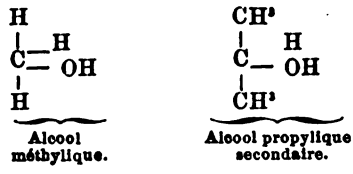
Les alcools primaires sont les alcools les plus anciennement et les mieux connus. Leurs propriétés générales seront étudiées plus loin.

L'alcool propylique primaire a pour formule :

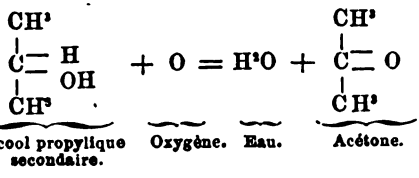


Il résulte de la substitution du radical éthyle à un atome d'hydrogène de l'alcool méthylique et ainsi de suite.

2° Si dans l'alcool méthylique on remplace deux atomes d'hydrogène par deux radicaux alcooliques monoatomiques, on obtient un alcool secondaire ou iso-alcool qui contient *le groupement* CH. OH *caractéristique pour les alcools secondaires.*

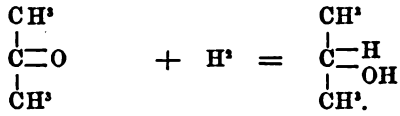


La propriété caractéristique des alcools secondaires est *de se transformer sous l'influence des agents d'oxydation, non plus en un acide, mais en une acétone.*

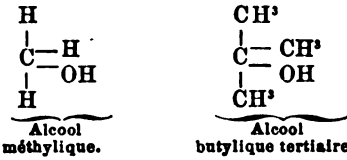


Digitized by Google

Les alcools secondaires ont été découverts par Friedel en soumettant l'acétone à l'action de l'hydrogène naissant :



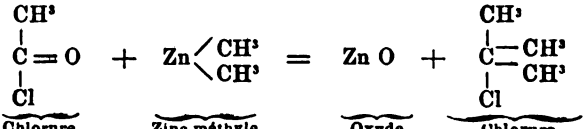
3° Les alcools tertiaires résultent de la substitution de trois radicaux alcooliques à trois atomes d'hydrogène de l'alcool méthylique.



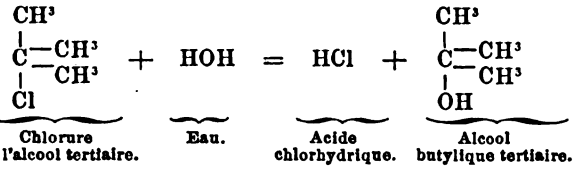
Les alcools tertiaires renferment le *groupement caractéristique* $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$.

Ces alcools diffèrent des alcools primaires et des alcools secondaires, en ce que les agents d'oxydation ne les transforment plus, ni en acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool, ni en acétones, mais détruisent leur molécule. Chacun des trois radicaux d'alcool s'oxyde isolément et donne un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone que lui. Un des radicaux, le plus simple s'il y en a plusieurs, reste uni au carbone auquel est fixé l'oxhydryle alcoolique et donne ainsi un acide ayant un atome de carbone de plus que lui.

Le premier terme de la série des alcools tertiaires a été obtenu par Boutlerow en faisant agir le zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle et saponifiant par l'eau le produit obtenu.

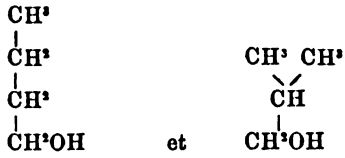


Digitized by Google



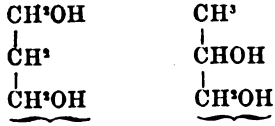
Les autres alcools tertiaires s'obtiennent en remplaçant le chlorure d'acétyle par d'autres chlorures de radicaux d'acides.

Les alcools primaires, secondaires et tertiaires se divisent eux-mêmes en alcools *normaux* et en alcools non *normaux*, suivant qu'ils dérivent des hydrocarbures normaux ou non normaux. Ainsi les deux alcools :



sont tous deux des alcools primaires. Mais le premier est l'alcool butylique primaire normal, le second l'alcool butylique primaire non normal (V. § 184, p. 362.). Ces deux alcools donnent tous deux un acide sous l'influence des agents d'oxydation ; mais l'alcool normal donne de l'acide butyrique normal, tandis que l'alcool non normal donne de l'acide butyrique non normal.

Enfin, les alcools polyatomiques peuvent être à la fois primaires, secondaires et tertiaires. On connaît, par exemple, des glycols deux fois primaires, des glycols primaires-secondaires, etc. Ex. :



Digitized by Google

La glycérine est un alcool triatomique deux fois primaire et une fois secondaire. Aussi ne connaît-on que deux acides triatomiques correspondant à la glycérine, l'un monobasique et l'autre bibasique. Les formules suivantes montrent les relations de ces acides avec la glycérine.

CH^2OH	$COOH$	$COOH$
|	|	|
$CHOH$	$CHOH$	$CHOH$
|	|	|
CH^2OH	CH^2OH	$COOH.$
Glycérine.	Acide glycérique.	Acide tartronique.

§ 196. — Des alcools monoatomiques en général.

a. Procédés généraux de préparation. — On peut préparer synthétiquement les alcools en partant des carbures d'hydrogène :

1° *En traitant un carbure saturé par du chlore, il se forme de l'acide chlorhydrique et un chlorure de radical d'alcool qu'il suffit de saponifier* (V. *Éthers*) *pour obtenir l'alcool correspondant.* Ex. :

$$\underbrace{C^2H^5.H}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{C^2H^5.Cl.}_{\text{Chlorure d'éthyle.}}$$

$$\underbrace{C^2H^5.Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{K.OH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}}$$

2° *En traitant un carbure non saturé de la formule générale* C^2H^{2n} *par de l'acide chlorhydrique, on obtient encore un chlorure de radical d'alcool que l'on peut saponifier.* Ex. :

$$C^2H^4 + H.Cl = C^2H^4 \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} = C^2H^5.Cl.$$

$$C^2H^5.Cl + K.OH = K.Cl + C^2H^5.OH.$$

Digitized by Google

Ce procédé est de Berthelot. Wurtz a montré qu'à l'exception de l'alcool éthylique, les alcools obtenus par ce moyen sont des alcools secondaires. (V. § 195, p. 397.)

On peut également obtenir les alcools par deux procédés, en partant des aldéhydes.

3° *En traitant une aldéhyde par de la potasse alcoolique, il se forme en même temps l'acide et l'alcool qui correspondent à l'aldéhyde.* Ex. :

$$\underbrace{2\,C^7H^6O.H}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + K.OH = \underbrace{C^7H^5O.OK}_{\text{Benzoate de potassium.}} + \underbrace{C^7H^7.OH}_{\text{Alcool benzylique.}}$$

Mais on verra plus loin que la potasse résinifie certaines aldéhydes ; aussi ce procédé n'est-il applicable qu'aux aldéhydes de la série aromatique. En remplaçant la potasse par la chaux éteinte, on a pu étendre ce procédé aux aldéhydes de la série grasse.

4° *On peut obtenir des alcools en fixant sur des aldéhydes de l'hydrogène naissant obtenu au moyen de l'amalgame de sodium et de l'eau.*

$$\underbrace{C^2H^3O.H}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^2H^5.OH.}_{\text{Alcool.}}$$

5° En partant des amines, on obtient aussi des alcools. Lorsqu'on traite de l'ammoniaque par de l'acide azoteux, on obtient de l'eau et de l'azote ; *si au lieu d'ammoniaque on traite une amine par de l'acide azoteux, on obtient de l'eau, de l'alcool et de l'azote.* Les formules suivantes font saisir l'identité de ces réactions :

$$\underbrace{Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{AzO.OH}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Az^2.}_{\text{Azote.}}$$

$$\underbrace{Az\begin{cases}C^2H^5\\H\\H\end{cases}}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{AzO.OH}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{Az^2.}_{\text{Azote.}}$$

Digitized by Google

L'excès d'acide azoteux se combine à l'alcool pour former un éther.

6° *Enfin, en traitant les monochlorhydrines des glycols par l'hydrogène naissant, on obtient des alcools.* Ex. :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2OH \\ CH^2 \\ Cl \end{matrix}}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}} + \underbrace{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH^2OH \\ CH^2 \\ H \end{matrix}}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

Les alcools obtenus par les deux derniers procédés sont en général, sauf l'alcool éthylique, des alcools secondaires.

b. Propriétés. — 1° Sous l'influence des agents de déshydratation les alcools peuvent donner naissance, selon le cas (V. § 187), à un carbure d'hydrogène provenant d'une molécule d'alcool par perte d'une molécule d'eau, ou à un éther provenant de l'union de deux molécules d'alcool par perte de H^2O. Ex. :

$$\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool éthylique.}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^2H^4}_{\text{Éthylène.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} C^2H^5.OH \\ C^2H^5.OH \end{matrix}}_{\text{Alcool éthylique. (2 mol.)}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 \diagup \end{matrix} O}_{\text{Éther ordinaire.}}$$

2° Sous l'influence des agents d'oxydation les alcools primaires sont susceptibles de donner naissance d'abord à des aldéhydes, ensuite à des acides ainsi que nous l'avons vu. (V. § 195, p. 396.)

3° Le chlore, le brome, etc., ne se substituent pas à l'hydrogène du radical de l'alcool. Lorsqu'on fait agir le chlore sur l'alcool, il lui enlève d'abord deux atomes d'hydrogène, et se substitue ensuite aux hydrogènes restants du radical. Il en résulte une aldéhyde trichlorée, le chloral. Ex. :

$$\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{4\ Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{5\ HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{C^2Cl^3O.H.}_{\text{Chloral.}}$$

4° Les métaux alcalins se substituent à l'hydrogène de l'oxhydryle de l'alcool. Ex. :

$$C^2H^5.OH + Na^2 = 2\ C^2H^5.ONa + H^2.$$

Digitized by Google

5° Lorsqu'on fait agir les chlorures, bromures, iodures de phosphore sur l'alcool, ce dernier perd son oxhydryle auquel se substitue du chlore, du brome ou de l'iode. Il se forme ainsi un chlorure, un bromure ou un iodure du radical de l'alcool. Ex. :

$$\underbrace{\begin{matrix} C^2H^5OH \\ C^2H^5OH \\ C^2H^5OH \end{matrix}}_{\text{Alcool. (3 mol.)}} + \underbrace{\begin{matrix} Cl \\ PhO\,Cl \\ Cl \end{matrix}}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} = \underbrace{\begin{matrix} OH \\ PhO\,OH \\ OH \end{matrix}}_{\text{Acide phosphorique.}} + \underbrace{\begin{matrix} C^2H^5Cl \\ C^2H^5Cl \\ C^2H^5Cl \end{matrix}}_{\text{Chlorure d'éthyle. (3 mol.)}}$$

Si, au lieu de prendre de l'oxychlorure de phosphore, nous avions pris du perchlorure, il y aurait eu d'abord formation d'oxychlorure, d'après la formule :

$$\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{PhCl^5}_{\text{Pentachlorure de phosphore.}} = \underbrace{C^2H^5Cl.}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{PhOCl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} + \underbrace{HCl.}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

6° Lorsqu'on chauffe un acide avec un alcool, il se forme de l'eau et un éther (V. § 195, p. 395). Ex. :

$$\underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5.}_{\text{Acétate d'éthyle.}}$$

Comme nous le verrons, les éthers sont saponifiés par l'eau à une certaine température (V. *Éthers*) ; il en résulte que l'action de l'acide sur l'alcool a une limite. Berthelot a conclu de ce phénomène de limite, que les éthers composés n'étaient pas comparables aux sels, car un acide sature toujours complétement une base. Cela est vrai pour des acides forts et des bases fortes; mais les sels à acides ou à bases faibles sont saponifiés par l'eau, c'est-à-dire dédoublés en leur acide et en leur base, comme les éthers le sont en leur acide et leur alcool. Le sulfure de sodium paraît se dédoubler ainsi dans l'eau. Lorsque l'on chauffe du perchlorure de fer en solution dans l'eau, en vase clos, à une température élevée, il se décompose en acide chlorhydrique et en oxyde de fer (V. § 12, p. 51). Ainsi voici un cas très-net où un acide et un oxyde sont en présence sans se com-

Digitized by Google

biner. On comprend qu'il pourra en être de même d'un acide et d'un alcool [1].

7° La potasse en fusion transforme les alcools en leur acide. Ex. :

$$\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{K.OH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{C^2H^3O.OK}_{\text{Acétate de potassium.}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

8° Enfin, les alcools jouissent de la propriété de se combiner avec un grand nombre de sels pour former des combinaisons cristallines définies. Parmi ces sels, je citerai le protochlorure et le perchlorure de fer, l'azotate de magnésium, etc. Dans les combinaisons de deux corps saturés, tels que le perchlorure de fer et l'alcool, ce dernier joue tout à fait le rôle d'eau de cristallisation (V. § 24, p. 95). En effet l'eau est de l'hydrate d'hydrogène et l'alcool est de l'hydrate d'éthyle, c'est-à-dire de l'eau dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé par une molécule d'éthyle monoatomique.

$$\underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} \qquad \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}}$$

On comprend donc que l'alcool puisse jouer un rôle analogue à celui de l'eau. Il en est de même des éthers. L'éther ordinaire, par exemple, est de l'eau dans laquelle deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux molécules d'éthyle. L'éther peut donc, lui aussi, jouer un rôle analogue à celui de l'eau et à celui de l'alcool, et, de fait, on connaît plusieurs combinaisons de sels avec une ou plusieurs molécules d'éther.

§ 197. — Alcools polyatomiques et alcools condensés.

Les alcools polyatomiques des différentes atomicités sont encore peu nombreux. Ils jouissent tous de la fonction

---

[1] On pourra consulter sur ces phénomènes : Debray, *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 915. — Gernès, *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 523. — Debbits, *Journal de Pharmacie*, 4e série, LXVII, p. 170. — Kolbe, *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 412, 1871, n° 19.

Digitized by Google

alcool, c'est-à-dire de la propriété caractéristique de pouvoir échanger l'hydrogène de leurs oxhydryles alcooliques contre un radical d'acide, pour former des éthers (V. § 195, p. 395). Si ces alcools sont, par exemple, deux fois primaires ils donnent sous l'influence des agents d'oxydation deux acides (V. *Acides*). Je ne décrirai pas, vu le petit nombre de ces alcools, leurs propriétés générales. Faire l'histoire, par exemple, des alcools triatomiques serait faire l'histoire de la glycérine. Je ne ferai qu'introduire ici une notion nouvelle, celle d'*alcool condensé*. Il suffira, pour faire saisir l'importance de l'étude des alcools condensés, de dire que le sucre de canne, le sucre de lait et toutes les matières amylacées appartiennent à cette classe de corps.

Lorsqu'à deux molécules d'alcool éthylique on enlève une molécule d'eau (V. § 196, p. 402), on obtient un corps nouveau, l'oxyde d'éthyle :

$$\underbrace{\begin{matrix} C^2H^5.OH \\ C^2H^5.OH \end{matrix}}_{\text{Alcool (2 mol.).}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 \diagup \end{matrix} O.}_{\substack{\text{Éther ordinaire.} \\ \text{(Oxyde d'éthyle.)}}}$$

Ce corps ne renferme plus d'oxhydryle, ce n'est plus un alcool.

Il n'en est plus de même si nous enlevons une molécule d'eau à deux molécules de glycol :

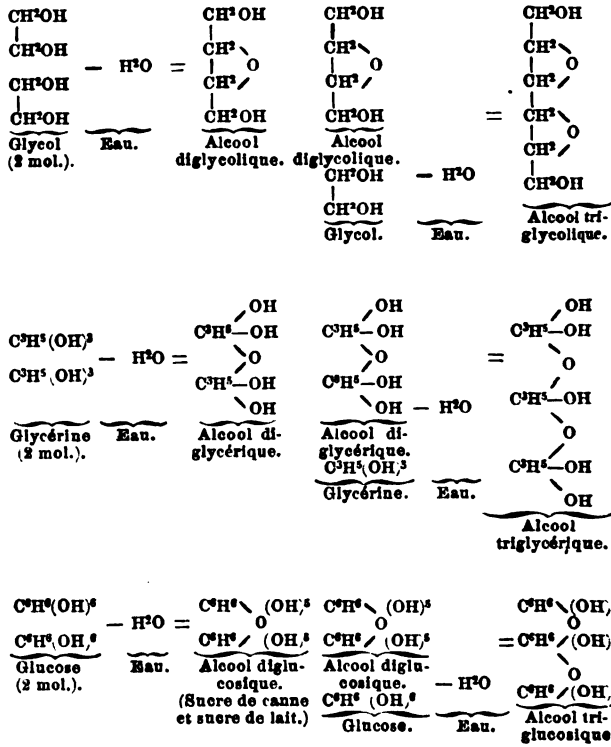
$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \\ CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}}_{\text{Glycol (2 mol.).}} - H^2O = \underbrace{\begin{matrix} CH^2OH \\ CH^2 \diagdown \\ \\ CH^2 \diagup O \\ CH^2OH \end{matrix}}_{\text{Glycol condensé.}}$$

Nous avons ici un corps nouveau qui possède encore deux oxhydryles alcooliques et qui provient de la *condensation* de deux molécules de glycol en une seule, par la perte d'une molécule d'eau. C'est là un alcool condensé, un alcool *diglycolique*. Nous pourrons obtenir de même un alcool *tri-*

Digitized by Google

glycolique, etc. Ce que nous venons de dire des glycols s'applique à la glycérine, au glucose.

Le tableau suivant suffira pour faire comprendre ces alcools condensés.



A chacun de ces alcools condensés, correspondent des anhydrides qui pour les glucoses condensés sont très-nombreux. Un premier anhydride dérive de ces alcools par la perte d'une molécule d'eau, un deuxième par la perte de deux molécules d'eau et ainsi de suite.

Un fait important, c'est que les premiers anhydrides, soit

Digitized by Google

de l'alcool simple, soit des différents alcools condensés, sont des polymères les uns des autres. Ainsi, en formule brute,

le glucose est	$C^6H^{12}O^6$
son 1er anhydride sera	$C^6H^{10}O^5$
l'alcool diglucosique est	$C^{12}H^{22}O^{11}$
son 1er anhydride sera	$C^{12}H^{20}O^{10} = (C^6H^{10}O^5)^2$
l'alcool triglucosique est	$C^{18}H^{32}O^{16}$
son 1er anhydride sera	$C^{18}H^{30}O^{15} = (C^6H^{10}O^5)^3$.

Cette formule $C^6H^{10}O^5$ représente précisément le rapport qui existe entre les quantités de carbone, d'hydrogène et d'oxygène d'un grand nombre de corps, savoir : les matières amylacées, la dextrine, le glucogène, la cellulose, les gommes.

Ces différents corps ont-ils pour formule moléculaire des multiples différents de $C^6H^{10}O^5$? C'est ce qu'on ignore encore. Musculus ayant pu dédoubler, sous l'influence des agents d'hydratation, l'amidon en dextrine et en glucose, assigne à l'amidon la formule $(C^6H^{10}O^5)^3$. L'amidon serait donc le premier anhydride de l'alcool triglucosique. D'après le même auteur, la formule de la dextrine serait $(C^6H^{10}O^5)^2$. La dextrine serait donc le premier anhydride de l'alcool diglucosique.

Les formules qui représentent ces dédoublements sont :

$$\underbrace{(C^6H^{10}O^5)^3}_{\text{Amidon.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{(C^6H^{10}O^5)^2}_{\text{Dextrine.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}$$

$$\underbrace{(C^6H^{10}O^5)^2}_{\text{Dextrine.}} + \underbrace{2\ H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\ C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}$$

Le premier anhydride du glucose a été nommé glucosane ; il a pour formule, comme nous venons de le voir, $C^6H^{10}O^5$. La levulosane est le premier anhydride d'un isomère du glucose, la lévulose.

Digitized by Google

	SÉRIES.	TERMES.	ALCOOL.	POINT d'ébullition.	ACIDE correspondant.
ALCOOLS MONOATOMIQUES PRIMAIRES.	$C^nH^{2n+2}O$	1	Méthylique.	66°	Formique.
		2	Éthylique.	78° 4	Acétique.
		3	Propylique.	97°	Propionique.
		4	Butylique (normal et non normal).	115 et 109	Butyrique (normal et non normal).
		5	Amylique (normal et non normal).	137 et 132	Valérique (normal et non normal).
		6	Caproïque.	150	Caproïque.
		8	Caprylique (non normal).	178	Caprylique.
		16	Céthylique ou éthal.	Haute température.	Palmitique.
		27	Cérylique.	Se décomposent en partie par la distillation.	Cérotique.
		30	Myricique.		Mélissique.
	$C^nH^{2n}O$	3	Allylique.	203	Acrylique.
	$C^nH^{2n-2}O$	10	Campholique ou camphre de Bornéo.	212	Camphique.
	$C^nH^{2n-6}O$	7	Benzylique.	»	Benzoïque.
	$C^nH^{2n-2}O$	9 26	Cinnamique. Cholestérine.	360	Cinnamique.
ALCOOLS DIATOMIQUES	$C^nH^{2n+2}O^2$	2	Glycol ordinaire.	197°,5	Glycolique et Oxalique.
ALCOOLS TRIATOMIQUES	$C^nH^{2n+2}O^3$	3	Glycérine.	280 environ.	Glycérique et tartronique.
ALCOOLS TÉTRATOMIQUES	$C^nH^{2n+2}O^4$	4	Érythrite.	La chaleur le décompose avant de le volatiliser.	»

Enfin parmi les alcools pentatomiques et hexatomiques, nous rangeons le

alcool se trouve dans les produits de la distillation du bois. L'essence de *Gaultheria procumbens* est en grande partie constituée par du salycilate de méthyle.

le trouve parmi les produits de la fermentation alcoolique.

trouve aussi un alcool butylique parmi les produits de la fermentation alcoolique. Mais cet alcool de fermentation n'est pas l'alcool normal. Son point d'ébullition est 109°. Lieben a obtenu l'alcool normal en traitant suivant le procédé général (V. p. 401) l'aldéhyde butyrique par l'hydrogène naissant. Cet alcool a pour point d'ébullition 115°, et, comme on le voit, suit la loi générale des points d'ébullition. (V. § 184, p. 362.)

alcool amylique non normal se trouve dans les produits de la fermentation alcoolique en plus grande quantité que les précédents. Aussi existe-t-il souvent dans les eaux-de-vie. On le caractérise en formant un de ses éthers, l'acétate d'amyle, qui a une odeur de poires. Cet éther est employé en parfumerie.

xiste dans les produits de la fermentation alcoolique.

ous l'influence de la potasse, l'acide ricinoléique se dédouble en *alcool caprylique* et en acide sébique.

e blanc de baleine ou spermaceti est du *palmitate de céthyle*. Le blanc de baleine est la partie concrète d'une huile qui remplit les sinus crâniens des cétacés. Il entre dans la composition du cold-cream.

a cire de Chine (sécrétée par plusieurs espèces d'arbres à la suite de la piqûre d'un coccus) est du *cérotate de céryle*.

a cire d'abeilles est un composé de deux corps : un acide gras, l'acide cérotique, et un éther, le *palmitate de myricyle*. On sépare ces deux corps par l'alcool qui dissout aisément l'acide cérotique, difficilement le palmitate de myricyle qu'on nomme aussi *myricine*. La cire est la base des cérats.

Deux essences importantes renferment le radical allyle : l'essence d'ail, qui est du *sulfure d'allyle*, et l'essence de moutarde, qui est du *sulfocyanate d'allyle*.

Il s'extrait du *Bryobalanops aromatica*. Le camphre ordinaire en est l'aldéhyde.

Paraît exister à l'état d'éther cinnamique dans le baume du Pérou.

Paraît exister à l'état d'éther cinnamique dans le stirax.

Les principaux glycols connus, outre le glycol ordinaire, sont le propylglycol, le butylglycol, l'amylglycol, l'hexylglycol et l'octylglycol.

On connaît encore une autre glycérine, l'amylglycérine $C^5 H^{12} O^3$.

L'acide tartrique semble être l'acide correspondant à l'érythrite. (V. *Ac. tartrique*.)

matières sucrées et amylacées dont nous discuterons la constitution. (V. § 202.)

Digitized by Google

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ALCOOLS.

§ 198. — Alcool éthylique ou alcool ordinaire.

$C^2H^5.OH$.

a. État naturel; emploi en médecine. — L'alcool, suivant certains auteurs (*Béchamp*), existerait normalement dans l'économie. Il se trouverait dans l'urine des personnes qui ne font aucun usage de boissons fermentées.

Le lait des herbivores renfermerait également de notables proportions d'alcool. Dans tous les cas, l'alcool se trouve dans le sang, les urines et dans différents viscères, notamment dans le foie et dans le cerveau, chez les individus atteints d'alcoolisme.

L'alcool est fréquemment employé en médecine, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur.

En pharmacie, on l'emploie comme dissolvant et comme agent de conservation des matières organiques.

On appelle *alcoolés* ou teintures alcooliques, des médicaments liquides qui résultent de l'action dissolvante de l'alcool sur diverses substances ;

Alcoolatures, des teintures alcooliques préparées avec des plantes fraîches qui souvent perdent leurs propriétés par la dessiccation.

Alcoolats, les produits de la distillation de l'alcool sur des substances médicamenteuses.

b. Mode de formation. — L'alcool est le produit de la fermentation du glucose. Plusieurs espèces de sucres, comme nous le verrons plus tard, peuvent subir la fermentation alcoolique. Sous l'influence de la levûre de bière, le glucose se dédouble en alcool et en anhydride carbonique suivant la formule :

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{2\,C^2H^5OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{2\,CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} \text{ (Gay-Lussac.)}$$

Cette équation, toutefois, n'est vraie que pour 95 p. 100 environ du glucose employé. *Pasteur,* le premier, cons-

Digitized by Google

tata que la quantité d'alcool produite par la fermentation était un peu inférieure à celle qu'indiquait la formule de *Gay-Lussac,* et la quantité d'anhydride carbonique un peu supérieure; que, de plus, le déficit en alcool n'était pas comblé par l'anhydride carbonique en excès. D'autres substances encore existent, en effet, dans les produits de la fermentation: ce sont notamment la glycérine et l'acide succinique. Une petite quantité de glucose se dédouble en glycérine, acide succinique et anhydride carbonique. On comprend donc pourquoi *Pasteur* constata la présence d'un excès d'anhydride carbonique par rapport à l'alcool obtenu.

Enfin, en opérant sur de grandes masses de jus sucrés, on a trouvé de petites quantités d'alcools homologues de l'alcool éthylique, notamment des alcools propylique, butylique, amylique. La formation de ces alcools peut être expliquée par la formule générale

$$\frac{n}{2} C^6 H^{12} O^6 = 2 C^n H^{2n+2} O + n CO^2 + n - 2 H^2 O,$$

dans laquelle n désigne le rang de l'alcool dans la série homologue $C^n H^{2n+2} O$.

Il est facile de voir en faisant $n = 2$ que la formule de *Gay-Lussac* est un cas particulier de cette formule générale.

c. Préparation. — On prépare l'alcool en distillant des liquides fermentés tels que le vin, le jus de betteraves fermenté ou le produit de la fermentation du glucose obtenu par la saccharification de la fécule. Le point d'ébullition de l'alcool étant inférieur à celui de l'eau, l'alcool passe le premier à la distillation. Les appareils perfectionnés que possède l'industrie, permettent d'obtenir de l'alcool à 95° centésimaux par simple distillation. Pour obtenir l'alcool absolu, c'est-à-dire complétement privé d'eau, on laisse séjourner de l'alcool à 95° sur de la chaux pendant 24 heures, puis on distille. Ce produit lui-même retient encore quelques traces d'humidité qu'on lui enlève en le laissant séjourner pendant 24 heures sur de la baryte anhydre, dans un ballon bien bouché, et distillant ensuite. On peut aussi dissoudre dans l'alcool quelques fragments de sodium et rectifier ensuite au bain-marie. Le sodium décompose l'eau que retient encore l'alcool; puis l'excès de sodium décompose une petite quantité d'alcool. (V. § 197, p. 402.)

d. Impuretés et purification. — L'eau ne doit pas être

Digitized by Google

considérée comme une impureté de l'alcool. On n'emploie pas en pharmacie l'alcool absolu. On peut s'assurer toutefois de l'absence de l'eau dans l'alcool à l'aide du sulfate de cuivre anhydre qui est blanc. Pour peu que l'alcool renferme de l'eau, ce sel bleuit par son hydratation.

L'alcool renferme souvent ces alcools homologues que nous avons vus se produire dans la fermentation alcoolique, des acides gras et par suite des éthers. Ces substances communiquent à l'alcool une odeur différente de celle de l'alcool pur.

Pour essayer un alcool, on constate d'abord sa neutralité, puis on en évapore une petite quantité à une douce température; l'odeur franche de l'alcool ne doit pas changer depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération; de plus, il ne doit rester aucun résidu. Enfin l'addition de l'eau ne doit ni troubler l'alcool, ni développer de saveur étrangère ou d'odeur désagréable.

On transforme l'alcool *mauvais goût* en alcool *bon goût* par la distillation sur du charbon qui le désinfecte, ou bien sur de la potasse. Celle-ci saponifie les éthers et fixe les acides. Quant aux alcools homologues de l'alcool éthylique, ils sont tous moins volatils que lui et la simple distillation suffit pour les éliminer.

En médecine on doit toujours préférer l'alcool de vin.

e. Propriétés physiques et chimiques. — L'alcool est un liquide incolore, d'une saveur brûlante qui diminue lorsqu'il est étendu d'eau, d'une odeur agréable. Son point d'ébullition est 78°,4. Il n'a pas été solidifié.

L'alcool se mêle à l'eau en toutes proportions avec dégagement de chaleur et contraction.

Il dissout les résines, les éthers, les essences, les alcaloïdes, quelques corps simples, tels que le brome, l'iode, le phosphore; enfin la potasse, la soude et quelques sels.

L'alcool est très-inflammable. Ses propriétés chimiques sont faciles à déduire de celles des alcools en général. Je n'éluciderai ici que l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Suivant les cas, on obtient de l'acide sulfovinique, de l'éther ou du bicarbure d'hydrogène.

Lorsqu'on traite l'alcool par son poids d'acide sulfurique et que la température du mélange ne dépasse pas 100 degrés, on obtient de l'acide sulfovinique. (V. *Éthers.*)

Si les proportions d'acide sulfurique et d'alcool sont telles que le mélange puisse être porté à 140° environ, soit une

Digitized by Google

partie d'alcool pour deux d'acide sulfurique, on obtient de l'éther. (V. *Éther ordinaire.*)

Enfin, lorsqu'on mélange quatre parties d'acide sulfurique et une partie d'alcool, et qu'on humecte du sable avec ce mélange de façon à pouvoir élever davantage encore la température, on obtient du bicarbure d'hydrogène. (V. § 188.)

Il faut toujours verser l'acide sulfurique dans l'alcool, comme s'il s'agissait d'eau, car le mélange s'échauffe fortement.

f. Recherche et caractères. — Il est difficile de caractériser nettement de petites quantités d'alcool. Pour cela on distille les matières dans lesquelles on veut démontrer la présence de l'alcool (par exemple le contenu de l'estomac dans un cas de mort par ivresse). Le produit est rectifié sur du carbonate de potassium, on fait alors les essais suivants :

1° On traite une portion du liquide distillé par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. En chauffant légèrement on obtient une coloration verte. (V. § 170.) Ce caractère est loin de suffire, car d'autres substances réduisent également le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

2° On ajoute à une deuxième portion du liquide distillé un peu de potasse et une quantité d'iode suffisante pour communiquer au liquide une teinte jaunâtre. Après quelque temps on obtient un précipité jaune cristallin qui, examiné au microscope, se compose de lamelles hexagonales. C'est de l'iodoforme. (V. ce mot.) [Réaction de l'iodoforme (Lieben).] Cette réaction a lieu également avec d'autres corps que l'alcool.

3° Enfin, on traite une dernière portion de la liqueur à caractériser par un peu d'acide sulfurique concentré et une à deux gouttes d'acide butyrique. Même à froid, il se produit du butyrate d'éthyle reconnaissable à son odeur d'ananas. Cette odeur devient surtout nette par l'addition d'un peu d'eau qui sépare l'éther formé.

g. Physiologie. — L'alcool coagule l'albumine et par suite le sang. Injecté dans les veines, il tue rapidement. Pris à l'intérieur en certaine quantité, il produit l'ivresse et quelquefois la mort avec les lésions de l'asphyxie. On a préconisé l'ammoniaque contre l'ivresse. L'alcool est éliminé en partie par les poumons, en partie par l'urine ; enfin une partie est brûlée.

Digitized by Google

§ 199. — Vins.

Les vins proviennent de la fermentation du moût de raisin. L'alcool en est certainement la substance la plus importante. Mais beaucoup d'autres corps entrent encore avec l'eau et l'alcool dans la composition du vin. Les uns préexistaient dans le moût ; les autres ne se trouvent dans le vin que par suite de la fermentation. Parmi les premiers, il faut citer comme les plus importants : des matières albuminoïdes, les acides malique et tartrique libres, du tartrate acide de potassium, des sulfates et des chlorures alcalins (potassium et sodium), des sels ammoniacaux ; parmi les seconds, de la matière colorante qui se trouvait dans la pellicule des grains et qui a été dissoute par l'alcool formé pendant la fermentation, du tannin provenant de la grappe et du pépin, de la glycérine, de l'acide succinique, des éthers, notamment l'éther œnanthique auquel on attribue surtout le bouquet du vin.

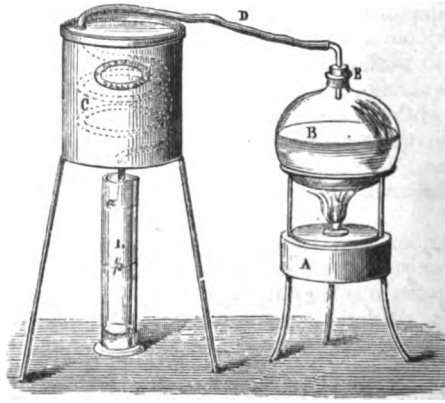


Fig. 44. — Appareil de Salleron.

Il est souvent important de déterminer le titre alcoolique d'un vin. On se sert pour cela de l'alcoomètre centésimal de *Gay-Lussac* après avoir préalablement distillé le vin pour le débarrasser des matières salines qu'il contient. *Salle-*

Digitized by Google

ron a construit à cet effet un petit appareil distillatoire très-commode, dont la figure 44 fait aisément comprendre la disposition. L'éprouvette L est remplie de vin jusqu'au trait *a*. Le vin ainsi mesuré est introduit dans le ballon de verre B. On rince l'éprouvette et on ajoute l'eau de lavage au vin; puis on distille. Le liquide distillé est recueilli dans la même éprouvette. On pousse la distillation jusqu'à ce que l'on ait recueilli environ la moitié du volume du vin employé, c'est-à-dire jusqu'à ce que le liquide effleure au trait $\frac{1}{2}$. On est sûr alors que tout l'alcool a distillé. On remplit l'éprouvette jusqu'en *a* d'eau distillée. On a ainsi un volume de liquide égal au volume du vin employé. On note, à l'aide d'un thermomètre et d'un alcoomètre joints à l'appareil, la température et la richesse alcoolique du liquide et on fait les corrections de température à l'aide des tables.

On peut encore se servir du *liquomètre de Musculus et Valson*. Cet appareil est fondé sur ce fait que l'ascension de l'alcool dans un tube capillaire est moindre que celle de l'eau dans le même tube. Il se compose essentiellement d'un tube capillaire gradué dans lequel le vin s'élève d'autant moins qu'il est plus alcoolique. Les corrections se font à l'aide de tables.

TITRES ALCOOLIQUES DES

Vins.	7 à 15	pour 100.
Cidres	2 à 7	—
Bières . . : . .	1 à 8	—
Eaux-de-vie . .	30 à 50	—

Analyse des vins. — Les vins sont souvent sophistiqués. La fraude principale à laquelle on soumet les vins consiste à les colorer artificiellement dans le but de les étendre d'eau sans changer leur teinte.

On reconnaît le *mouillage* en déterminant le poids du résidu sec du vin. Pour cela on soumet une certaine quantité de vin à la dessiccation à 100° pendant environ 4 heures. Les vins laissent en général un résidu de 22 p. 1000.

Les principales matières colorantes qu'on ajoute aux vins sont : la fuchsine, la cochenille, le campêche, les baies de sureau, la rose trémière, le coquelicot. Plusieurs de ces matières colorantes peuvent être décelées dans les vins avec beaucoup de précision.

Digitized by Google

Fuchsine (V. ce mot). — Il y a plusieurs années déjà que la présence de la fuchsine a été signalée dans les vins, notamment en Italie. Dès 1872, une discussion s'élevait à l'Académie de Florence sur l'innocuité de la fuchsine ingérée en petite quantité.

En France, Falières a donné un procédé très-simple pour rechercher la fuchsine dans les vins. Garcin, A. Gauthier [1] et Jacquemin ont régularisé ce procédé.

Pour rechercher la présence de la fuchsine dans un vin, on évapore à moitié une certaine quantité de vin (100 centimètres cubes environ), puis on ajoute au liquide refroidi quelques gouttes d'ammoniaque de manière à dépasser la saturation. Puis on agite avec de l'éther. On décante la solution éthérée et on l'évapore doucement dans une capsule en ajoutant un morceau de laine blanche. Celle-ci est colorée en rouge ou en rose si le vin est fuchsiné.

Cochenille. — Un excellent procédé pour la détermination des matières colorantes employées pour falsifier les vins, et notamment de la cochenille et du campêche, a été donné par G. Chancel [2].

Le principe de la méthode suivie par G. Chancel repose sur l'emploi du sous-acétate de plomb qui précipite la cochenille et le campêche et ne précipite pas la fuchsine. On isole cette dernière substance en agitant le liquide filtré, acidulé d'acide acétique, avec de l'alcool amylique.

A 10 centimètres cubes de vin on ajoute 3 centimètres cubes environ d'une solution de sous-acétate de plomb au $\frac{1}{20}$; on chauffe, on filtre et on lave le précipité avec de l'eau chaude. Le précipité est ensuite traité sur le filtre même par une solution de carbonate de potassium à 2 p. 100 qu'on fait repasser à plusieurs reprises sur le précipité. Celui-ci cède au réactif la cochenille; le campêche est retenu sur le précipité. On acidule la liqueur filtrée d'acide sulfurique, puis on agite avec de l'alcool amylique qui enlève la cochenille. La solution amylique se prête aisément à l'examen spectral. Le spectre de la cochenille est interrompu par deux bandes obscures situées l'une dans le jaune verdâtre (entre les raies D et E), la seconde dans le vert; une troisième bande, moins accusée, se montre dans le bleu.

Campêche. — On chauffe quelques centimètres cubes de

---

(1) A. Gautier, *la Sophistication des vins, coloration artificielle et mouillage*. Paris, 1877.

(2) Voir pour plus de détails, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 348.

Digitized by Google

vin avec un peu de carbonate de potassium, on ajoute 1 ou 2 gouttes d'eau de chaux, et l'on filtre. Le liquide filtré est jaune verdâtre si le vin est naturel ; il prend une belle coloration rouge s'il renferme du campêche et présente alors le spectre d'absorption de cette matière colorante.

Baies de sureau, rose trémière, coquelicot. — La présence de ces matières colorantes dans les vins est très-difficile à démontrer.

On aura recours aux réactions suivantes qui n'offrent pas la précision des réactions qui permettent de déceler la présence de la fuchsine ou de la cochenille.

Du vin rouge naturel se colore en *vert* lorsqu'on le neutralise par de l'ammoniaque et qu'on y ajoute du sulfure ammonique. La coloration est violette si le vin est mêlé de matières colorantes.

Du vin rouge, traité par une dissolution saturée à 15° de borax, se colore en gris. La coloration est lilas si le vin est coloré artificiellement. La coloration lilas est produite par un grand nombre de matières colorantes. (Moitessier.)

§ 200. Cholestérine.

$C^{26} H^{44} O$.

a. État naturel. — 1° *Économie animale.* A l'état physiologique, la cholestérine se trouve en solution dans la bile de l'homme et dans celle de presque tous les animaux. Elle existe également dans le sérum sanguin et dans presque tous les autres liquides de l'organisme. Les globules sanguins en renferment aussi. On ne la trouve pas normalement dans les urines ; mais les fèces en contiennent, ainsi que le méconium. Enfin, elle se trouve en quantité notable dans le cerveau et dans les nerfs. Elle existe dans le jaune d'œuf.

On trouve pathologiquement la cholestérine dans les vieux épanchements, dans les liquides des kystes (hydrocèle, kystes de l'ovaire, etc.), dans les tuniques des artères athéromateuses, dans le pus, dans les masses tuberculeuses, le cancer. Dans certains cas pathologiques, notamment dans la dégénérescence graisseuse des reins, l'urine en renferme. Des cristaux de cholestérine dans l'humeur vitrée sont la cause de la maladie connue sous le nom de *synchisis étincelant.* Mais

Digitized by Google

c'est surtout dans les calculs biliaires, que la cholestérine existe en grande quantité. Quelques-uns de ces calculs ne sont formés que de cette substance.

2° *Économie végétale.* Jusque dans ces derniers temps on croyait que l'organisme animal seul renfermait de la cholestérine. Il n'en est rien. L'huile d'olive, le maïs, les pois, les haricots, les lentilles en contiennent aussi.

b. Préparation. — On extrait presque exclusivement la cholestérine des calculs biliaires. Pour cela, on pulvérise ces calculs et on les traite par l'alcool bouillant qui dissout la cholestérine. On filtre à chaud et on laisse cristalliser par le refroidissement. On reprend alors la masse cristallisée par une solution alcoolique de potasse et on fait bouillir pour dissoudre les acides gras qui peuvent la souiller. On fait de nouveau cristalliser, puis on lave la masse à l'alcool froid et à l'eau. Enfin, on la redissout dans l'alcool éthéré et on laisse cristalliser par évaporation spontanée.

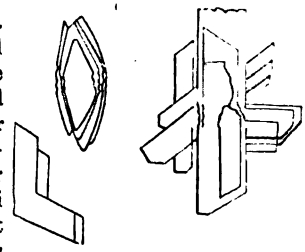


Fig. 45. — Cristaux de cholestérine.

c. Propriétés. — 1° *Physiques.* La cholestérine est un corps solide, blanc, inodore, gras au toucher. Elle cristallise en lames rhomboïdales très-minces. Les angles de ces lames sont souvent brisés irrégulièrement (V. *fig.* 45 et 46). Les cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation. Lorsqu'on dissout la cholestérine dans l'éther, le chloroforme ou la benzine exempts d'eau, on obtient des aiguilles fines, brillantes et anhydres. La cholestérine fond à 145°, et alors reprend l'état solide à 137°. Elle distille dans le vide à 360°. Elle est insoluble dans l'eau, les acides étendus, les alcalis même concentrés. L'alcool froid ne la dissout pas; mais l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, la benzine, les huiles, la dissolvent aisément. Elle est encore soluble, mais moins que

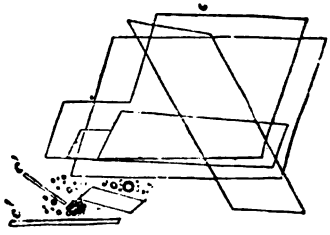


Fig. 46. — Cristaux de cholestérine.

Digitized by Google

dans les liquides précédents, dans la solution des sels des acides biliaires et dans une dissolution de savon. La cholestérine dévie à gauche le plan de polarisation ; son pouvoir rotatoire est de 32°.

2° *Chimiques et constitution.* La cholestérine se comporte comme un alcool, ainsi que l'a montré Berthelot. En effet, les agents de déshydratation, l'acide sulfurique par exemple, enlèvent à la cholestérine, comme aux alcools en général, une molécule d'eau, et l'on obtient plusieurs carbures isomères ayant pour formule $C^{26} H^{42}$ et auxquels on a donné le nom de *cholestérilènes.* L'acide phosphorique agit de même. Mais les carbures obtenus (*cholestérones*) diffèrent des précédents par leurs propriétés physiques.

Mais ce qui prouve surtout que la cholestérine est un alcool, c'est qu'en chauffant ce corps avec des acides dans des tubes scellés, ainsi que l'a fait Berthelot, on obtient des éthers. Ces éthers saponifiés régénèrent l'acide et la cholestérine qui leur avaient donné naissance.

Toutefois les agents d'oxydation ne donnent pas, par leur action sur la cholestérine, l'acide $2^{26} H^{42} O^2$. L'acide azotique, par exemple, oxyde la cholestérine et donne naissance à de l'acide acétique, à des homologues de cet acide et à un acide $C^6 H^{10} O^5$ qui est l'acide cholestérique.

La cholestérine semble donc être un alcool tertiaire.

d. Recherche et caractères. — Pour démontrer dans un tissu ou dans un liquide la présence de la cholestérine, on traite ce tissu ou ce liquide par l'éther qui en extrait la cholestérine. On filtre et on évapore. Le résidu est traité par une solution de potasse dans l'alcool et le tout porté à l'ébullition. On évapore à nouveau. La masse est mise alors dans l'eau et agitée avec de l'éther. On décante l'éther et on évapore. On obtient ainsi la cholestérine que l'on caractérise par les procédés suivants :

1° Lorsqu'on traite un cristal de cholestérine par l'acide sulfurique concentré et qu'on ajoute au mélange un peu de chloroforme, on obtient une coloration rouge. Cette coloration finit par disparaître à l'air, après avoir passé par le bleu et le vert.

Elle disparaît rapidement par l'addition d'un peu d'eau.

2° Lorsqu'on traite un peu de cholestérine par de l'acide sulfurique et qu'on ajoute un fragment d'iode, on obtient une coloration violette. C'est là un excellent moyen pour

Digitized by Google

caractériser au microscope de très-petites quantités de cholestérine.

3° et 4° *Réactions de Schiff.* Lorsqu'on ajoute à un peu de cholestérine une goutte d'acide azotique et qu'on évapore à siccité à une douce chaleur, on obtient une tache jaune qui devient rouge par l'addition d'un peu d'ammoniaque. Il faut avoir soin de ne pas trop chauffer.

En évaporant de l'acide chlorhydrique ferrugineux (2 à 3 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 volume de perchlorure de fer au dixième) avec un peu de cholestérine, on obtient une belle coloration violette.

5° Enfin les cristaux de cholestérine se reconnaissent aisément au microscope. (V. *fig.* 45 et 46.)

e. Physiologie. — La cholestérine, avons-nous vu, se trouve dans le sang, dans la bile à l'état de solution. Ce fait n'a plus rien d'étonnant depuis que l'on sait que la cholestérine est soluble dans les corps gras, les solutions de savon et les solutions des taurocholates et glycocholates alcalins.

Origine. La question la plus importante de beaucoup, en ce qui concerne la physiologie de la cholestérine, est de savoir quelle est son origine.

1° On a soutenu que la cholestérine provenait d'une combustion incomplète des matières grasses. Il suffit, pour faire tomber cette théorie, de remarquer que la cholestérine est moins oxygénée que les corps gras et que par conséquent elle ne saurait être un produit de leur oxydation.

2° D'après un mémoire d'Austin Flint, la cholestérine serait le produit de la désassimilation de la substance cérébrale. Pour prouver cette manière de voir, Flint a fait une série d'expériences; mais ces expériences sont peu probantes.

En effet, Flint n'opère pas sur des quantités de sang constamment les mêmes, et il rapporte à 1000 parties de sang la cholestérine trouvée. Il multiplie donc l'erreur. Supposons qu'en pesant sa cholestérine il commette (et il est impossible qu'il en soit autrement) une erreur de $0^{gr},0001$. Lorsqu'il opère sur un gramme de sang, l'erreur pour 1000 grammes sera 0,1 ; lorsqu'au contraire la quantité de sang dans laquelle il recherche la cholestérine est 10 grammes, l'erreur ne sera plus pour 1000 que 0,01. Aussi chaque fois que, dans les chiffres cités par Flint, la quantité de sang analysée est faible, la quantité de cholestérine trouvée est forte. Ainsi, par exemple, Flint analyse le sang de

Digitized by Google

la jugulaire interne chez trois chiens ; voici les chiffres qu'il donne :

Quantité de sang analysée.	Cholestérine pour 1000.
8,733	0,801
6,338	0,947
1,293	1,545

On le voit, plus la quantité de sang sur laquelle a porté l'analyse est faible, plus la quantité de cholestérine dans le sang est forte.

Que peut-on dès lors conclure des expériences de Flint lorsque, pour prouver que la cholestérine provient de la désassimilation de la substance cérébrale, il compare les quantités de cette substance contenues dans le sang de la carotide et dans celui de la jugulaire interne et pour cela analyse les quantités de sang suivantes.

	Sang de la carotide.	Sang de la jugulaire.
1re exp.	11,628	8,733
2e exp.	9,306	1,293
3e exp.	9,126	6,338

On voit que la quantité de sang analysée est toujours inférieure lorsqu'il s'agit de la jugulaire, il n'est donc pas étonnant que la quantité de cholestérine trouvée dans le sang de cette veine soit plus forte que celle trouvée dans le sang de l'artère.

Enfin Flint a fait des expériences sur le sang veineux provenant d'un membre paralysé, il n'y a pas trouvé trace de cholestérine. Comment expliquer que ce sang ne renfermait même pas la quantité de cholestérine que contient normalement le sang artériel qui pénètre dans le membre ?

J'ai insisté sur le travail de Flint, car les résultats auxquels il est arrivé sont admis dans la plupart des ouvrages de physiologie (1).

3° Enfin Mialhe prétend que la production de la choles-

(1) Voir pour plus de détails : *De la Cholestérine et de son accumulation dans l'économie*, par Pagès. (Th. de Strasbourg, 3e S., n° 212.)

Digitized by Google

térine peut être attribuée à une transformation des matières albuminoïdes, sans que cette idée soit démontrée d'une manière irréfutable. L'observation nous permet d'affirmer que *chaque fois que les phénomènes d'oxydation sont ralentis soit dans l'organisme tout entier, soit dans un organe, il y a accumulation de cholestérine dans l'organisme ou dans cet organe.*

Ainsi, les calculs de cholestérine sont fréquents chez les vieillards, les femmes, les personnes dont la vie est sédentaire. L'emprisonnement est également une cause prédisposante des calculs biliaires. Il y a augmentation de cholestérine dans les fèces pendant l'hibernation des animaux, la respiration étant alors très-peu énergique. Enfin, on sait depuis longtemps qu'il y a coïncidence entre la goutte et les calculs biliaires.

Quant à l'élimination de la cholestérine, elle se fait par le foie. La cholestérine arrive dans l'intestin avec la bile et de là est rejetée hors de l'organisme avec les fèces.

D'après Schultze le suint de mouton renfermerait, à côté de la cholestérine, un isomère de ce corps, l'*iso-cholestérine*. L'existence de cet isomère de la cholestérine n'est pas prouvée d'une manière suffisante.

§ 201. — Glycérine.

$$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH.\end{cases}$$

Découverte par Scheele. — *Poids moléculaire :* 92.

a. État naturel; emploi en médecine. — La glycérine n'existe pas à l'état de liberté dans l'organisme. Certains auteurs (Hoppe-Seyler), toutefois, prétendent qu'il s'en forme de petites quantités dans l'intestin grêle par l'action du suc pancréatique sur les corps gras. Mais elle est très-répandue dans l'organisme à l'état de combinaison avec les acides gras. La glycérine, avons-nous vu, est un alcool, les corps gras neutres en sont les éthers. (V. *Éthers.*)

Les vins en renferment de petites quantités et lui doivent en partie leur saveur sucrée.

Digitized by Google

La glycérine est employée en médecine; on s'en sert pour le pansement des plaies. Mais c'est surtout comme véhicule des substances actives qu'on emploie la glycérine. Sa solubilité dans l'eau lui donne sur les cérats, les pommades, etc., le grand avantage de pouvoir être enlevé par lavages. On nomme *glycérés* ou *glycérolés* les médicaments obtenus à l'aide de la glycérine lorsqu'ils sont liquides; on les nomme *glycérats* lorsqu'ils ont la consistance d'une pommade.

La glycérine enfin sert encore à la conservation des substances organiques.

b. Préparation. — On prépare la glycérine par la saponification des corps gras au moyen de l'oxyde de plomb et de l'eau. Il se forme un savon de plomb insoluble (V. *Savons*) et la glycérine reste en dissolution dans l'eau. Elle tient alors en solution un peu d'oxyde de plomb. On fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb à l'état de sulfure; on filtre et l'on évapore à consistance sirupeuse.

On obtient aussi la glycérine, comme résidu, dans la fabrication des bougies stéariques. Dans cette fabrication, la saponification se fait par la chaux.

Enfin, dans l'industrie, on saponifie encore les corps gras par la vapeur d'eau surchauffée. La vapeur d'eau entraîne la glycérine et les acides gras qui, par le refroidissement, se prennent en masse et peuvent alors être séparés de la glycérine restée en solution.

c. Impuretés ; purification. — Suivant son origine, la glycérine peut renfermer du plomb ou de la chaux. Pour qu'une glycérine puisse être employée en pharmacie, elle doit être inodore, incolore, neutre au papier de tournesol, ne doit précipiter ni par l'oxalate d'ammonium (chaux), ni changer de couleur sous l'influence du sulfure ammonique (plomb). Enfin, chauffée fortement sur une lame de platine, elle ne doit laisser aucun résidu.

On peut purifier la glycérine, en la distillant dans un courant de vapeur d'eau.

d. Propriétés. — La glycérine est un liquide épais, incolore, inodore, d'une saveur sucrée. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle dissout elle-même un grand nombre de substances. Elle est neutre aux papiers réactifs. Elle distille dans le vide vers 280° et a pu être obtenue à l'état cristallisé.

Digitized by Google

Par une oxydation ménagée, elle donne, comme tous les alcools, un acide, l'*acide glycérique*.

$$\underbrace{C^3H^5\begin{cases}-OH\\-OH\\-OH\end{cases}}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{2O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^3H^2O\begin{cases}-OH\\-OH\\-OH\end{cases}}_{\text{Acide glycérique.}}$$

Traitée par les acides, elle donne des éthers (V. § 195). Enfin, les déshydratants, tels que l'anhydride phosphorique, le sulfate acide de potassium, la transforment en une aldéhyde, l'*acroléine*.

Ce corps est l'aldéhyde de l'acide acrylique, qui lui-même correspond à l'alcool allylique.

$$\underbrace{C^3H^5.(OH)^3}_{\text{Glycérine.}} - \underbrace{2\ H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^3H^4O.H}_{\text{Acroléine.}}$$

L'acroléine est un liquide très-volatil, d'une odeur forte et suffocante; elle provoque le larmoiement. La formation d'acroléine est caractéristique de la glycérine et des corps gras qui en sont les éthers.

La glycérine subit sous l'influence de la levûre de bière une fermentation spéciale et donne, après plusieurs mois, de l'acide propionique. Lorsqu'on ajoute à de la glycérine du tissu des testicules, il se forme de notables quantités de glucose. (Berthelot.)

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique concentré, mêlé d'acide sulfurique, sur la glycérine, il se forme de la nitroglycérine qui se sépare lorsqu'on verse le mélange d'acide azotique et de glycérine dans l'eau. La nitroglycérine est de la glycérine dans laquelle trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois groupements (AzO^2).

$$\underbrace{C^3H^8O^3}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{3\ AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} = \underbrace{C^3H^5O^3\ (AzO^2)^3}_{\text{Nitroglycérine.}} + \underbrace{3\ H^2O}_{\text{Eau.}}$$

La nitroglycérine est une huile incolore, jaune, plus lourde que l'eau et insoluble dans ce liquide. Elle est toxique et occasionne de violentes migraines lorsqu'on respire ses va-

Digitized by Google

peurs. Elle détone violemment, quelquefois spontanément. Mêlée à des poudres inertes (silice, alumine), elle est moins dangereuse à manier et constitue la *dynamite*.

§ 202. — GLUCOSES EN GÉNÉRAL.

Constitution. — Sous le nom de glucoses on réunit un certain nombre de corps sucrés ayant pour formule $C^6 H^{12} O^6$. La constitution de ces corps est encore mal connue. Nous avons vu qu'il existe des alcools hexatomiques bien caractérisés (mannite et dulcite). Leur formule est $C^6 H^{14} O^6$. On peut l'écrire:

$$\begin{array}{c} CH^2OH \\ (CH\ OH)^4 \\ CH^2OH. \end{array}$$

Les glucoses, dont la formule est $C^6 H^{12} O^6$, peuvent être envisagés, ou bien comme des alcools non saturés isologues de la mannite, ou bien comme des adéhydes fonctionnant encore comme alcools pentatomiques. Les travaux de Fittig (¹) et ceux de Schützenberger justifient cette dernière manière de voir. Toutefois, tous les corps ayant pour formule $C^6 H^{12} O^6$ ne me semblent pas devoir être considérés comme des aldéhydes fonctionnant en même temps comme alcools pentatomiques. L'inosite, par exemple, paraît être un alcool hexatomique non saturé. Les raisons qui font considérer les glucoses comme des aldéhydes sont les suivantes :

1° Il est difficile de comprendre la formation d'acide saccharique par l'oxydation des glucoses, si l'on considère ces corps comme alcools hexatomiques ; au contraire, les glucoses, considérés comme aldéhydes, peuvent être représentés par la formule

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ (CHOH)^4 \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

(¹) *Zeitschrift für Chemie.*

Digitized by Google

Cette formule fait aisément comprendre la possibilité d'obtenir un acide

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CHOH)^4 \\ | \\ COOH \end{array}$$

qui est l'acide saccharique.

L'oxydation de l'inosite ne donne pas lieu à la production d'acide saccharique, mais bien à celle d'acide oxalique.

2° Le glucose n'a jamais donné naissance à un éther hexacide. Colley [1] a pu obtenir un éther pentacide du glucose, et Schützenberger un éther octacétique du saccharose qui représente l'alcool diglucosique (V. § 197, p. 406). Ces faits prouvent que le glucose doit être considéré comme un alcool pentatomique.

L'inosite au contraire peut être transformé en éther hexanitrique, et par suite fonctionne comme alcool hexatomique.

3° On sait qu'en oxydant un alcool on obtient une aldéhyde ; on n'a jamais obtenu ainsi d'alcool moins saturé. Or, Gorup-Besanez, en oxydant la mannite, a obtenu un glucose, la mannitose, d'après la formule :

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^2OH \\ 2\,(CH\,OH)^4 \\ CH^2OH \end{array}}_{\text{Mannite.}} + \underbrace{2\,O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{array}{c} CO\,H \\ 2\,(CH\,OH)^4 \\ CH^2OH \end{array}}_{\text{Glucose.}}$$

On n'a jamais obtenu d'inosite d'une façon analogue.

4° Enfin d'autres propriétés séparent encore les glucoses proprement dits de l'inosite. Les glucoses réduisent la liqueur cupro-potassique (V. § 203, p. 431), l'inosite ne la réduit pas. Les glucoses fermentent alcooliquement sous l'influence de la levûre de bière ; l'inosite ne subit pas cette fermentation.

Ces différences de propriétés entre les glucoses proprement dits et l'inosite, la propriété qu'ont certains glucoses de donner sous l'influence des agents d'oxydation non plus de l'acide saccharique, mais un isomère de cet acide, l'acide

[1] *Compt. rend.*, t. LXX, 401.

Digitized by Google.

mucique, enfin le pouvoir rotatoire, nous permettent de diviser les principaux corps ayant pour formule $C^6H^{12}O^6$, comme il est indiqué dans le tableau ci-joint :

Corps fermentant sous l'influence de la levûre de bière et réduisant le tartrate cupro-potassique.	Donnant par oxydation de l'acide saccharique,	Dextrogyres	Glucose. Sucre musculaire.
		Levogyres..	Chondroglycose. Levulose.
		Inactifs.....	Mannitose.
	de l'acide mucique.	Dextrogyre.	Galactose.
Corps ne fermentant pas alcooliquement et ne réduisant pas le tartrate cupro-potassique.	.....		Inosite.

§ 203. — Glucose.

Synonymie : Sucre de raisin, sucre de diabète.

a. État naturel. — Le glucose, si répandu dans le règne végétal, se trouve aussi dans l'organisme animal. A l'état normal, on le trouve dans le contenu de l'intestin grêle et dans le chyle après l'ingestion d'aliments sucrés ou amylacés. Il existe normalement dans le sang, dans l'urine du fœtus pendant toute la vie intra-utérine, dans les liquides amniotique et allantoïdien des herbivores, dans l'œuf (blanc et jaune). On a aussi signalé l'existence de petites quantités de glucose dans l'urine des femmes enceintes, des femmes en couches, des nourrices, surtout immédiatement après le sevrage. Enfin, d'après certains auteurs, l'urine normale renferme presque toujours de petites quantités de glucose.

Mais ce n'est que dans des cas pathologiques, dans le diabète, que le sucre apparaît en grande quantité dans les urines; alors la salive, la sueur et presque tous les liquides de l'organisme en renferment.

Le glucose, avons-nous dit, se trouve en grande quantité dans le règne végétal. Beaucoup de fruits en renferment ; le miel, qui provient des matières sucrées puisées par les abeilles dans le nectaire des fleurs, n'est autre chose qu'un mélange de glucose, de levulose et de saccharose.

Digitized by Google

b. Modes de production. — Le glucose se produit dans plusieurs circonstances importantes; on l'obtient en traitant par les acides étendus ou certains ferments : 1° *le sucre de canne* (V. § 209), 2° *l'amidon, la dextrine, le glucogène, la cellulose, la tunicine* (V. ces mots), 3° *les glucosides* (V. *Éthers*).

c. Extraction et préparation. — On peut extraire le glucose de l'urine des diabétiques. Pour cela on concentre l'urine au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse ; puis on l'abandonne à la cristallisation. Après quelques jours, quelquefois seulement après plusieurs semaines, le tout se prend en une masse cristalline. On lave alors ces cristaux à l'alcool froid pour enlever l'urée et les matières extractives, puis on les dissout dans l'alcool bouillant, on filtre à chaud et on abandonne le liquide filtré. Par le refroidissement, le glucose cristallise. On répète cette opération plusieurs fois pour avoir le glucose pur. Lorsque le glucose existe en petite quantité dans l'urine, il se combine au chlorure de sodium, et au lieu de glucose, il se dépose après l'évaporation des cristaux de la combinaison de glucose et de chlorure de sodium.

Dans l'industrie, on obtient le glucose en saccharifiant l'amidon. Pour cela, on traite l'amidon par un peu d'acide sulfurique étendu et on chauffe le mélange, au moyen d'un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce que l'iode ne colore plus en bleu une petite portion du liquide (V. *Car. de l'amidon*). On neutralise alors l'acide par le carbonate de calcium, on filtre, on évapore à consistance sirupeuse et on fait cristalliser.

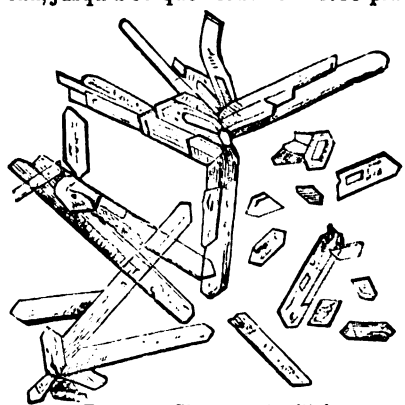


Fig. 47. — Glucose cristallisé.

d. Propriétés. 1° Physiques. — Le glucose est un corps blanc, inodore, d'une saveur sucrée. Il cristallise sous forme de masses sphéroïdales qui consistent en lamelles rhomboïdales. Ces cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisa-

Digitized by Google

tion qu'ils perdent à 80 ou 90° après avoir subi la fusion aqueuse. Le glucose anhydre constitue une masse jaune très-épaisse qui se prend en masse cristalline après avoir fixé une molécule d'eau de cristallisation. On obtient aussi le glucose en cristaux anhydres lorsqu'on le dissout dans de l'alcool à 95° bouillant et qu'on laisse refroidir. Ces cristaux se présentent sous forme d'aiguilles. Le glucose est soluble dans l'eau, qui en dissout presque son poids à 17°. Toutefois la solubilité du glucose dans l'eau est trois fois moindre que celle du sucre de canne. La solution est aussi environ trois fois moins sucrée que celle de ce sucre à égale concentration ; c'est-à-dire qu'il faudrait dissoudre dans une même quantité d'eau une partie de sucre de canne et trois parties de glucose pour avoir deux solutions également sucrées.

Le glucose est assez soluble dans l'alcool faible bouillant; il est moins soluble dans l'alcool froid, et est complétement insoluble dans l'éther. L'alcool absolu n'en dissout aussi que de très-petites quantités. Lorsqu'on évapore une solution aqueuse de glucose, il prend d'abord l'état sirupeux et la cristallisation ne se fait souvent qu'après un temps assez long.

Le glucose jouit du pouvoir rotatoire et est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire spécifique est $+ 56°$ pour la teinte de passage. Une solution récemment préparée de glucose cristallisé possède un pouvoir rotatoire beaucoup plus considérable au début; mais le pouvoir diminue peu à peu à froid, rapidement à chaud pour s'arrêter à $\alpha = + 56°$.

2° Chimiques. — Lorsqu'on chauffe le glucose à 170° environ, il perd de l'eau et se transforme en glucosane.

$$\underbrace{C^6 H^{12} O^6}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{H^2 O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^6 H^{10} O^5}_{\text{Glucosane.}}$$

A une température plus élevée, le glucose se convertit en caramel et enfin se décompose. — L'acide azotique étendu transforme, sous l'influence de la chaleur, le glucose en acide saccharique et en acide oxalique. Les acides butyrique, acétique, etc, chauffés avec du glucose, s'y combinent avec élimination d'eau et forment de véritables éthers du glucose ; ce sont les *glucosides*. — La solution de glucose dissout certaines bases, par exemple : la potasse, la chaux, la

Digitized by Google

baryte, l'oxyde de cuivre, en formant de véritables combinaisons. Plusieurs de ces combinaisons nous intéressent, comme on le verra plus loin. On connaît un glucosate de baryum dont la formule est $C^6 H^{10} O^6 Ba$.

Le glucosate de potassium est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. On le prépare en mélangeant une solution alcoolique de glucose avec une solution alcoolique de potasse. La combinaison se précipite en flocons blancs.

Le glucosate de plomb est insoluble dans l'eau, on le prépare en traitant le glucose par de l'acétate basique de plomb, puis par l'ammoniaque. L'acétate de plomb basique ne précipite pas le glucose sans l'addition d'ammoniaque.

La plupart de ces glucosates sont instables et se détruisent soit à l'ébullition, soit même, à la longue, à froid.

Le glucose forme également une combinaison cristalline avec le chlorure de sodium. La composition de ce corps est représentée par la formule $(C^6 H^{12} O^6 + Na Cl + H^2 O)$.

Le glucose jouit de propriétés réductrices considérables. Ce sont ces propriétés qui servent surtout à le caractériser, comme nous allons le voir.

En solution dans l'eau et additionné de levûre de bière, il subit la fermentation alcoolique. (V. § 198.)

Le lait caillé, le fromage, transforment le glucose en acide lactique. (V. *Acide lactique*.)

Enfin dans l'urine diabétique, le glucose se transforme en acide lactique et en acide acétique. Il y a en même temps formation de traces d'autres acides gras volatils.

e. Caractères et recherches. — Pour caractériser le glucose, on peut employer les procédés suivants : 1° on constate le pouvoir dextrogyre de la solution.

2° Lorsqu'on traite une solution de glucose par une lessive de potasse et qu'on chauffe, la liqueur se colore en jaune, puis en rouge-brun.

3° *Réaction de Mülder*. Verse-t-on dans une solution de glucose un peu d'une solution d'indigo rendue alcaline par du carbonate de sodium, la liqueur devient d'abord pourpre, puis jaune lorsqu'on la porte à l'ébullition. Lorsqu'on agite alors la liqueur, devenue jaune au contact de l'air, elle repasse au bleu pour se décolorer de nouveau par le repos. Ce sont là deux phénomènes, l'un de réduction, l'autre d'oxydation, qui se suivent.

4° *Réaction de Trommer*. Lorsqu'on traite une solution de glucose par un peu de potasse et qu'on ajoute quelques

Digitized by Google

gouttes de sulfate de cuivre étendu, il ne se forme pas de précipité, ou, s'il s'en forme un, il se redissout immédiatement (car nous avons vu que le glucose dissout l'oxyde de cuivre), mais le liquide devient d'un beau bleu. Si l'on chauffe ce liquide dans un tube à essai, il jaunit, puis peu à peu il se forme un précipité d'oxyde cuivreux rouge. Le glucose réduit, à l'état de protoxyde, le bioxyde qu'il avait dissous, en même temps que l'oxygène mis en liberté oxyde le glucose. Cette réduction se fait, même à froid, après un certain temps.

Il faut avoir soin de ne pas mettre trop de sulfate de cuivre. En effet, ce corps se trouvant en excès par rapport au glucose, la potasse en précipiterait, à l'ébullition, de l'oxyde cuivrique noir qui masquerait la réaction.

5° *Procédés de Bareswill et de Fehling.* Bareswill a modifié le procédé de Trommer en réunissant la potasse et le sulfate de cuivre que Trommer faisait agir séparément. Pour obtenir un liquide limpide, il faut ajouter du tartrate de potassium au sulfate de cuivre. La potasse alors n'y forme plus de précipité. Fehling a substitué la soude à la potasse dans le réactif de Bareswill et a obtenu ainsi un réactif moins altérable. Nous verrons, à propos du dosage du glucose, comment on le prépare. Il faut le conserver à l'abri de la lumière solaire ; car sous l'influence des rayons chimiques du spectre solaire, il se fait une réduction spontanée. Pour se servir du tartrate cupro-potassique, on le chauffe d'abord dans un tube à essai pour s'assurer qu'il ne se fait pas de réduction spontanée, puis on ajoute quelques gouttes d'une solution de glucose et on ne tarde pas à voir l'oxyde cuivreux se précipiter.

6° *Procédé de Bœttcher.* Lorsqu'on traite le glucose par un grand excès de potasse caustique, qu'on ajoute un peu de sous-nitrate de bismuth et qu'on chauffe pendant longtemps à l'ébullition, l'oxyde de bismuth est réduit et il se forme un précipité noir. Lorsqu'on n'a que peu de glucose à caractériser, il faut éviter de mettre trop de sous-nitrate, pour que l'excès de blanc ne masque pas le précipité noir.

Le glucose réduit également l'azotate d'argent ammoniacal et le chlorure d'or.

7° La fermentation peut servir à caractériser le glucose. Pour cela, on fait passer, à l'aide d'une pipette recourbée, la solution de glucose additionnée d'un peu de levûre de bière bien lavée dans un tube à essai rempli de mercure et retourné

Digitized by Google

dans une petite cuve à mercure. On abandonne le tout à une température d'environ 30°. Il se fait alors un dégagement de gaz. Lorsque tout dégagement a cessé, on fait passer sous l'éprouvette un peu de potasse caustique qui absorbe l'anhydride carbonique formé. On constate ainsi que le gaz est bien de l'anhydride carbonique.

Nous venons de citer un grand nombre de réactions du glucose ; mais il s'en faut que toutes ces réactions soient caractéristiques. La plupart d'entre elles ne sont que des phénomènes de réduction et un grand nombre de substances jouissent de propriétés réductrices. On n'est certain de la présence du glucose, dans un cas tout à fait général, que lorsque le corps considéré jouit en même temps des propriétés réductrices et des deux propriétés plus caractéristiques, de tourner à droite le plan de la lumière polarisée et de subir la fermentation alcoolique.

Jusqu'à présent nous avons considéré le cas où l'on a une solution de glucose pur. Lorsqu'on veut rechercher la présence du glucose dans un liquide de l'organisme, il n'en est jamais ainsi. Dans ce cas, il faut sinon complétement isoler le glucose, du moins le séparer des substances qui pourraient gêner l'action des réactifs.

Parmi ces substances, il faut citer en première ligne l'albumine. Ce corps nuit dans presque toutes les réactions que nous avons citées. Il tourne à gauche le plan de la lumière polarisée ; il empêche la précipitation de l'oxyde cuivreux dans les réactions de Trommer, de Bareswill et de Fehling. Il en est de même de la créatine, de la créatinine, de l'ammoniaque et en général des corps qui, sous l'action de la potasse à chaud, donnent de l'ammoniaque. En effet, l'ammoniaque dissout de petites quantités d'oxyde cuivreux ; on sait qu'elle dissout aisément l'oxyde cuivrique. Lorsqu'on cherche à opérer la réduction de la liqueur de Fehling par le glucose en présence d'un de ces corps, la liqueur se décolore, mais il ne se forme pas de précipité. — Lorsqu'on fait l'essai à l'aide du sous-nitrate de bismuth et de la potasse en présence de l'albumine, il se forme du sulfure de bismuth noir (V. *Action de la potasse sur l'albumine*). — Enfin lorsqu'on veut faire l'épreuve de la fermentation, l'albumine gêne dans certaines conditions, notamment lorsqu'il s'agit de l'urine. Celle-ci entre facilement en putréfaction dans ces conditions, ce qui donne naissance à un dégagement de gaz.

Aussi est-il indispensable de se débarrasser de l'albumine.

Digitized by Google

On y arrive en neutralisant le liquide, s'il est alcalin, par quelques gouttes d'acide acétique, faisant bouillir et filtrant. (V. *Albumine.*)

D'autres substances, outre l'albumine, gênent dans la recherche du sucre. L'un des réactifs les plus employés, tant pour la simple constatation de la présence du glucose que pour son dosage, la liqueur de Fehling, est réduit non-seulement par le glucose, mais encore par la leucine, l'allantoïne, la créatine, la créatinine, l'acide urique, le mucus. Il importe donc, après avoir constaté la réduction de la liqueur de Fehling, en opérant comme nous l'avons indiqué, de faire, dans les cas douteux, une deuxième épreuve qui consiste à traiter un peu du liquide dans lequel on cherche le glucose par la liqueur de Fehling et d'abandonner le mélange sans le chauffer. Le glucose réduit la solution cuivrique à froid après un certain temps (24 heures suffisent), tandis que la plupart des substances qui agissent comme le glucose à chaud, ne réduisent plus la liqueur de Fehling à froid.

Enfin, dans certains cas, il importe d'isoler le glucose. Pour cela, on précipite d'abord l'acide urique par l'acétate neutre de plomb. On filtre. On précipite ensuite, dans le liquide filtré, le glucose par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque. Le précipité est mis en suspension dans l'alcool et traité par un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb. On filtre, on évapore à consistance sirupeuse. Le résidu est redissous dans l'alcool et traité par une solution alcoolique de potasse tant qu'il se forme un précipité. On obtient ainsi du glucosate de potassium. (V. p. 430.) Ce corps étant altérable déjà à une température peu élevée, il faut opérer à froid et rapidement. On filtre, on dissout le précipité dans un peu d'eau et on sature la potasse par un courant d'anhydride carbonique. On précipite le carbonate de potassium par beaucoup d'alcool absolu, on filtre, on évapore à une température aussi basse que possible et on fait cristalliser.

f. Dosage. — Le dosage du glucose peut se faire : 1° par fermentation ; 2° par réduction à l'aide de la liqueur de Fehling ; 3° par la méthode optique.

a) Pour doser le glucose par fermentation, on se sert du petit appareil représenté par la figure 48. Dans le ballon A, on introduit un poids donné de la substance dans laquelle on veut doser le glucose. On y ajoute un peu de levûre de bière sèche et on abandonne le tout pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures dans un endroit chaud. L'opération

Digitized by Google

est terminée, lorsqu'il n'y a plus de dégagement de gaz. Le gaz qui se dégage est obligé de traverser le ballon B où il se dessèche en barbotant dans l'acide sulfurique. On pèse l'appareil au début et à la fin de l'opération, après avoir aspiré un peu d'air par le tube *d* de manière à déplacer l'anhydride carbonique qui se trouvait emprisonné dans l'appareil. La perte de poids indique la quantité d'anhydride carbonique qui s'est dégagée. Or, d'après la formule de Gay-Lussac (V. § 198, p. 410), 48,89 d'anhydride carbonique doivent correspondre à 100 de glucose. Le procédé que nous venons d'indiquer sommairement n'est pas très-rigoureux. Nous savons en effet que la formule de Gay-Lussac n'est pas exacte ; d'autres produits se forment toujours en même temps que de l'anhydride carbonique et de l'alcool. On n'obtient que 47 d'anhydride carbonique pour 100 de glucose. Il faut aussi avoir soin de vérifier si la levûre ne dégage pas elle-même d'anhydride carbonique.

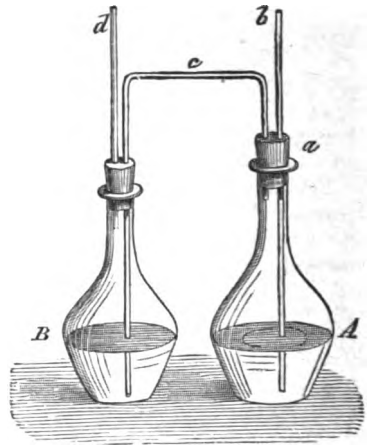


Fig. 48. — **Dosage du glucose par fermentation.**

b) La méthode de dosage du glucose par la liqueur de Fehling repose sur ce fait, qu'une molécule de glucose précipite le cuivre de 10 molécules de sulfate de cuivre. On peut donc préparer une liqueur cupro-potassique titrée. Pour cela on dissout d'une part 34^{gr},65 de sulfate de cuivre cristallisé, parfaitement pur, dans environ 200 grammes d'eau; d'autre part, 173 grammes de tartrate de potassium également pur dans 500 à 600 grammes de lessive de soude caustique d'un poids spécifique de 1,12, on ajoute la solution de sulfate de cuivre à la solution de tartrate de potassium et on étend à un litre avec de l'eau distillée : 10 centimètres cubes de cette solution sont exactement réduits, par 0^{gr},05 de glucose. On

Digitized by Google

vérifie le titre de cette solution en dissolvant 1 gramme de glucose dans 200 grammes d'eau. 10 centimètres cubes de cette solution renfermeront 0gr,05 de glucose et devront complétement décolorer 10 centimètres cubes de la liqueur titrée.

Pour doser le glucose au moyen de la liqueur titrée de Fehling, on introduit 10 centimètres cubes de la liqueur cupro-potassique titrée dans un petit ballon, on y ajoute environ 40 centimètres cubes d'eau et on porte le tout à l'ébullition (V. p. 431), puis on y ajoute, jusqu'à décoloration complète, le liquide dans lequel on veut doser le glucose et qu'on a préalablement mis dans une burette graduée. (Si ce liquide est trop concentré, on l'étend préalablement à un titre connnu.) Pour bien saisir la fin de la réaction, il convient de laisser déposer l'oxyde cuivreux, ce qui se fait d'autant plus vite qu'on est plus près de la décoloration complète. On saisit alors très-bien la moindre coloration bleue du liquide surnageant. Pendant toute l'opération, il faut maintenir le liquide contenu dans le ballon près de son point d'ébullition.

A la fin de l'opération, on pourra s'assurer que tout le cuivre a été précipité en filtrant à chaud (pour éviter que, par l'accès de l'air, un peu d'oxyde cuivreux ne se redissolve) un peu du liquide contenu dans ce ballon, acidulant le liquide filtré par un peu d'acide chlorhydrique, et le traitant par l'hydrogène sulfuré qui ne devra pas noircir la liqueur. En chauffant une seconde portion de la liqueur filtrée avec un peu de liqueur de Fehling, on s'assurera qu'on n'a pas ajouté un trop grand excès de glucose.

Le nombre de centimètres cubes de la liqueur sucrée qu'il a fallu employer pour arriver à la précipitation complète de la liqueur de Fehling, renfermera 0gr,05 de glucose ; on calculera aisément combien 100 centimètres cubes de solution renfermeront de glucose.

c) Le plan de cet ouvrage ne me permet pas de décrire ici le procédé de dosage du glucose par la méthode optique. Cette méthode est décrite dans les ouvrages de physique ; elle est fondée sur ce fait qu'un grand nombre de substances, liquides ou en solution dans un liquide inactif, dévient le plan de la lumière polarisée. Parmi les substances qui possèdent ainsi le *pouvoir rotatoire moléculaire*, je citerai : les essences de térébenthine, de citron, etc., les acides tartrique, malique, l'albumine, un grand nombre d'alcaloïdes, le glucose, la lévulose, le sucre de canne, etc.

Digitized by Google

Pour calculer la quantité de glucose ou celle d'une substance active quelconque contenue dans une dissolution, il suffit, connaissant son pouvoir rotatoire ρ, d'évaluer, à l'aide d'un appareil de polarisation rotatoire, la déviation que produit une colonne liquide dont on connaît la longueur et le volume.

Biot a constaté, en effet, que la déviation du plan de polarisation produite par une colonne liquide est proportionnelle à la longueur de la colonne et à la densité de la substance. Si l'on désigne par α, d et l l'angle de déviation, la densité de la substance et la longueur de la colonne, on a l'égalité :

$$\alpha = \rho\, d\, l$$

dans laquelle ρ est le pouvoir rotatoire moléculaire, c'est-à-dire la déviation du plan de polarisation produite par une substance en supposant sa densité et son épaisseur ramenées à l'unité.

Dans une dissolution, d représente la densité de la substance active. On peut calculer α en connaissant le poids p de la substance et le volume v de la dissolution. La densité d est en effet égale à $\frac{p}{v}$. Dès lors la formule devient :

$$\alpha = \rho \frac{p}{v} l;$$

d'où :

$$p = \frac{\alpha v}{\rho l}$$

C'est-à-dire qu'on peut calculer p (poids de la substance active) en connaissant la longueur de la colonne liquide, son volume, le pouvoir rotatoire de la substance et déterminant la déviation α produite par la dissolution.

5. Physiologie. — L'origine du sucre dans l'organisme est double, comme l'a montré Cl. Bernard ; l'une de ces origines est extrinsèque et accidentelle, l'autre intrinsèque et constante. Le glucose, en effet, provient d'une part de l'alimentation, soit par la digestion des matières féculentes, soit par celle des matières sucrées proprement dites (saccharose, glucose, lactose). D'autre part, le foie est une source constante de glucose. Nous verrons plus loin que le glucose n'est pas directement produit par le foie, mais provient

Digitized by Google

d'une véritable matière amylacée qui se trouve dans le foie, *le glucogène.*

Le glucose se trouve à l'état de solution dans l'organisme. Quant à son élimination, elle ne se fait pas en nature à l'état normal; du moins ne sait-on pas encore d'une manière bien positive si le sucre existe normalement dans les urines, tant il y en a peu, si toutefois il y en a. Le glucose provenant des aliments se transforme en partie dans l'intestin. Après l'ingestion de matières féculentes, le duodénum et l'iléon ont en effet une réaction acide et on y trouve de l'acide lactique; dans le cœcum et le gros intestin on trouve encore de l'acide lactique, mais surtout de l'acide butyrique. Une autre partie est absorbée à l'état de glucose et se détruit alors rapidement dans le sang; il en est de même du glucose provenant du foie. Le glucose qu'on injecte dans le sang est en effet détruit assez rapidement pour ne pas passer dans les urines. Ce n'est que lorsque la quantité de glucose est relativement très-élevée dans le sang, 0,4 p. 100, que le sucre commence à passer dans l'urine. Les produits de destruction sont l'eau et l'anhydride carbonique. Les expériences de Regnault et celles de Pettenkofer prouvent que, lorsque l'alimentation devient plus riche en féculents, la quantité d'anhydride carbonique exhalée devient également plus grande.

Mais dans cette oxydation y a-t-il des termes intermédiaires? Les avis des physiologistes sont partagés. Pour les uns (Gorup-Besanez), l'oxydation se ferait sans termes intermédiaires en eau et en anhydride carbonique, grâce aux alcalis du sang; pour les autres (Bouchardat, Robin et Verdeil, Cl. Bernard), le sucre se transformerait dans l'organisme en acide lactique ou (Blondeau) en alcool par fermentation; Cl. Bernard base son opinion sur le fait suivant. On verra (§ 205) que la lévulose se détruit plus rapidement que le glucose sous l'influence des alcalis, moins rapidement sous l'influence des ferments. Si donc on donne à des animaux de la saccharose qui se dédouble, comme nous le verrons (§ 209), en parties égales de glucose et de lévulose avant d'être absorbé, le glucose devra dominer dans le sang si la destruction s'y fait grâce aux alcalis, la lévulose, si cette destruction se fait par fermentation. Or le polarimètre indique toujours un excès de lévulose. En donnant d'assez fortes quantités de saccharose, la lévulose passera dans les urines en beaucoup plus grande quantité que le glucose.

Digitized by Google

Ainsi donc, le glucose de l'organisme provient de l'alimentation et du dédoublement de la matière glucogène; il est à l'état de solution dans l'économie et est détruit par fermentation.

§ 204. — Sucre musculaire.

Meissner a extrait des muscles un glucose qui jouit des propriétés réductrices du glucose ordinaire. Mais ce corps est encore trop mal connu pour qu'on puisse en faire avec Meissner une espèce à part. Il semble se transformer dans les muscles en acide lactique.

§ 205. — Lévulose.

$C^6 H^{12} O^6$.

a. État naturel. — La lévulose est un glucose qui jouit de la propriété de tourner à gauche le plan de la lumière polarisée. Elle se trouve mêlée au glucose dans le miel, certains fruits et le sucre interverti.

b. Préparation. — On peut l'isoler du glucose ordinaire avec lequel elle est mélangée dans la plupart des cas. Pour cela, on fait fermenter le mélange de glucose et de lévulose; le glucose est détruit en premier lieu et l'on obtient la lévulose en arrêtant à temps l'opération. On peut aussi triturer le mélange de glucose et de lévulose avec de l'eau et une certaine quantité de chaux éteinte. La masse devient bientôt pâteuse par suite de la formation de lévulosate de calcium peu soluble. Le glucosate de calcium reste au contraire en dissolution. On exprime fortement le mélange avec une bonne presse et l'on décompose la partie solide, mise en suspension dans l'eau, par de l'acide oxalique qui précipite le calcium à l'état d'oxalate de calcium insoluble. On filtre la solution et l'on évapore. — Enfin, on obtient de la lévulose pure en traitant à chaud, par l'acide sulfurique étendu, de l'inuline qui est à la lévulose ce que l'amidon est au glucose.

c. Propriétés. — La lévulose est sirupeuse, incristallisable. Son pouvoir rotatoire est égal à — 106° à 15°; mais

Digitized by Google

il diminue par l'élévation de la température. A + 90° il n'est plus que de — 53°. La lévulose est plus altérable que le glucose sous l'influence des acides et de la chaleur ; mais résiste mieux à l'action des ferments et des alcalis.

On a signalé dans les muscles un sucre lévogyre (Meissner), et d'après Neubauer l'urine renfermerait, dans certains cas, un glucose lévogyre et incristallisable, qui semble n'apparaître dans l'urine qu'après l'ingestion de grandes quantités de sucre de canne.

§ 206. — Chondroglucose.

Bödecker a obtenu un glucose particulier en faisant bouillir la chondrine avec de l'acide chlorhydrique. Ce corps se forme également par l'action du suc gastrique sur la chondrine. On lui a donné le nom de *chondroglucose*. Ce sucre est incristallisable, réduit le tartrate cupro-potassique, dévie à gauche la lumière polarisée. Cette déviation ne varie pas avec la température. Enfin, ce sucre éprouve difficilement la fermentation alcoolique. D'après de Bary, il en resterait toujours une partie non décomposée.

§ 207. — Inosite.

$C^6 H^{12} O^6$.

a. État naturel. — L'inosite se trouve normalement dans l'organisme. Elle existe dans le sérum des muscles, notamment dans celui du cœur, dans le foie, la rate, les poumons, le pancréas, le cerveau. Le rein surtout en renferme de grandes quantités.

On l'a rencontrée dans l'urine, dans un grand nombre de cas pathologiques, notamment dans le diabète, où quelquefois elle se substitue au glucose (*inosurie*), dans l'albuminurie, et plus souvent encore dans la polyurie. Mais il s'en faut que l'inosite existe constamment dans l'urine des malades atteints de l'une ou de l'autre de ces affections. Gallois ne l'a trouvée que 5 fois seulement chez 30 diabétiques, 2 fois dans 25 cas d'albuminurie. Il est des états pathologiques dans

Digitized by Google

lesquels on n'a trouvé l'inosite qu'une ou deux fois. Dans ces cas, il est possible qu'il n'y ait que coïncidence entre la présence de l'inosite et l'état pathologique. Aussi n'énumérerai-je pas les maladies dans lesquelles on a trouvé l'inosite. Je me contenterai de dire qu'on l'a rencontrée quelquefois dans les urines, après la lésion du plancher du 4e ventricule chez les animaux, lésion qui, comme l'a montré Cl. Bernard, produit la glucosurie; enfin, que les muscles volontaires des ivrognes semblent en renfermer de notables quantités.

L'inosite se trouve également dans l'organisme végétal. Vohl l'a retirée des haricots verts et l'avait nommée *phaséomannite*. On l'a également trouvée dans les pois avant la maturité, les lentilles vertes, le jus de raisin, le vin, etc.

b. Extraction. — On l'extrait, en même temps que plusieurs autres substances, de la viande et du tissu des glandes. (V. *Créatine*.)

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'inosite est un corps solide blanc, d'une saveur sucrée. Elle cristallise en tables rhomboïdales contenant deux molécules d'eau de cristallisation. Ces cristaux s'effleurissent dans l'air sec, et perdent leur eau à 100°. A 210°, l'inosite entre en fusion, et, par le refroidissement, se prend en une masse de petits cristaux en aiguilles. Elle est soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool fort, surtout à froid, insoluble dans l'alcool absolu et l'éther. L'inosite n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

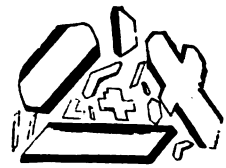


Fig. 49.
Cristaux d'inosite.

2° Chimiques. — L'acide nitrique la transforme en un éther, l'inosite hexanitrique. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus sont sans action sur l'inosite, même à l'ébullition.

L'acétate neutre de plomb ne précipite pas l'inosite; mais le sous-acétate la précipite. Le précipité ne semble pas avoir de composition constante.

Enfin, l'inosite ne subit pas la fermentation alcoolique, mais, sous l'influence des matières animales en putréfaction, elle subit, comme le glucose, les fermentations lactique et butyrique.

d. Caractères. — 1° *L'inosite ne jouit pas des propriétés réductrices du glucose.* Elle ne brunit pas par la potasse,

Digitized by Google

ne précipite pas d'oxydule de cuivre de la liqueur de Fehling.

2° *Réaction de Schérer.* En évaporant un peu d'inosite avec quelques gouttes d'acide azotique, traitant le résidu par de l'ammoniaque et un peu de chlorure de calcium et évaporant de nouveau, on voit se produire une belle coloration rose.

3° *Réaction de Gallois.* Lorsqu'on traite un peu d'une solution d'inosite par une goutte d'azotate de bioxyde de mercure, il se forme un précipité jaunâtre. En le chauffant avec précaution, on obtient un résidu d'abord jaune blanchâtre, puis rouge plus ou moins foncé. La coloration disparaît par le refroidissement pour reparaître de nouveau sous l'influence d'une chaleur modérée.

e. **Physiologie.** 1° Origine. — Quoique l'inosite se trouve dans les plantes et par conséquent pénètre dans l'organisme avec les aliments, sa formation dans l'économie, aux dépens des matières albuminoïdes, ne semble pas douteuse, vu le nombre d'organes dans lesquels on la rencontre.

2° État. — L'inosite paraît exister à l'état de simple solution dans les liquides de l'économie.

3° Élimination. — Quant à son élimination, l'inosite ne se trouvant normalement dans aucune excrétion, doit nécessairement subir des modifications ultérieures dans l'organisme. Les produits ultimes de décomposition sont, comme pour le glucose, l'eau et l'anhydride carbonique. Mais pour l'inosite, comme pour le glucose, on ne sait pas s'il se forme dans cette combustion des produits intermédiaires. La facile décomposition de l'inosite en acide lactique et en acide butyrique et ce fait que, partout où l'on a trouvé de l'inosite, on a aussi trouvé de l'acide lactique (la réciproque de ce fait n'est pas vraie), rendent probable le dédoublement de l'inosite en acide lactique.

§ 208. — Saccharoses ou alcools polyglucosiques.

Les saccharoses sont des glucoses condensés (V. § 197). Elles proviennent de la condensation en une seule molécule et avec l'élimination d'une molécule d'eau, de deux molécules, soit d'un même glucose, soit de deux glucoses diffé-

Digitized by Google

rents. Leur formule brute est : $C^{12}H^{22}O^{11}$ et leur formule rationnelle :

$$\begin{matrix} C^6 H^{11} O^5 \diagdown \\ C^6 H^{11} O^5 \diagup \end{matrix} O.$$

On n'a pas pu obtenir de saccharoses en partant des glucoses, car ces derniers corps résistent mal à l'action des réactifs. Mais on les trouve dans la nature. Deux espèces de saccharoses nous occuperont spécialement, le sucre de canne et le sucre de lait. On connaît en outre : la mélitose, la tréhalose, la mycose, la mélézitose et la parasaccharose.

La propriété caractéristique des saccharoses est de se dédoubler, en absorbant une molécule d'eau, en deux molécules de glucose. Ce dédoublement est surtout caractéristique et jette un grand jour sur la constitution des corps dont nous parlons, lorsque les deux glucoses qui en proviennent ne sont pas identiques. Le sucre de canne, par exemple, se dédouble, en s'hydratant, en une molécule de glucose ordinaire dextrogyre et en une molécule de lévulose. La lactose se dédouble de même en deux molécules de glucoses différents [1]. La formule qui rend compte du dédoublement des saccharoses est la suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^6 H^{11} O^5 \\ C^6 H^{11} O^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = 2\, C^6 H^{12} O^6$$

§ 209. — Sucre de canne.

$C^{12} H^{22} O^{11}$.

a. État naturel ; emploi en médecine. — Le sucre de canne n'existe pas dans l'organisme animal, mais il se trouve dans l'organisme végétal, dans la canne à sucre, dans un grand nombre de fruits, dans la betterave, la carotte, etc. Il sert d'aliment.

On l'emploie beaucoup en pharmacie, soit comme *adjuvant* (dans les pâtes, pastilles, etc.), soit comme *correctif*, soit enfin, comme agent de conservation des substances animales

---

(1) V. Fudokoski (*Bull. de la Soc. chim.*, 1866, VI, p. 238, et *ibid.*, 1867, t. VIII, p. 120). — G. Bouchardat (*Bull. de la Soc. chim.*, 1871, t. XV, p. 21).

Digitized by Google

et végétales. Les médicaments dans lesquels entre une forte proportion de sucre se nomment *saccharolés*.

b. Préparation. — Le sucre se retire soit de la canne à sucre, soit de la betterave dans laquelle il est tout formé. On le purifie par des procédés sur lesquels nous n'avons pas à insister.

c. Propriétés. 1° Physiques. — Le sucre de canne est un corps blanc, inodore, d'une saveur très-sucrée. Il cristallise en gros prismes rhomboïdaux hémiédriques (*sucre candi*). Le sucre ordinaire est aussi cristallisé ; mais les cristaux sont très-petits. L'eau dissout 3 fois son poids de sucre à froid et le dissout en toute proportion à chaud. L'éther et l'alcool absolu ne le dissolvent pas. Le sucre est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire est + 73°,8 et ne varie pas avec la température. A 160°, il fond sans s'altérer et se prend en une masse vitreuse par le refroidissement (sucre d'orge). Le sucre d'orge finit par s'opacifier par suite de la formation de petits cristaux à sa surface.

2° Chimiques. — Maintenu pendant longtemps à cette température de 160°, le sucre de canne se dédouble en glucose et en lévulosane $C^6H^{10}O^5$, analogue à la glucosane. Nous avons vu que sous l'influence de la chaleur la lévulose était plus altérable que le glucose (V. § 205), ce qui fait comprendre la formation de lévulosane sans qu'il y ait en même temps formation de glucosane. A une température comprise entre 190°-200°, il se forme du caramel. Enfin, à une température plus élevée encore, le sucre se décompose, brûle à l'air en répandant une odeur caractéristique de *sucre brûlé* et laisse un résidu de charbon.

L'acide sulfurique concentré charbonne le sucre.

L'acide azotique l'oxyde et donne naissance à de l'acide saccharique et à de l'acide oxalique.

Les acides organiques gras se combinent avec le sucre de canne à 120° pour former des éthers.

Les acides étendus et bouillants, la levûre de bière et d'autres ferments existant dans l'organisme animal et végétal, le transforment en un mélange de parties égales de glucose et de lévulose. C'est ce mélange qui constitue le *sucre interverti*. Comme la lévulose a un pouvoir rotatoire plus élevé que le glucose et de sens contraire, le sucre interverti tournera à gauche le plan de la lumière polarisée. Mais si l'on chauffe le sucre interverti, il arrive un moment où il dévie à droite le plan de la lumière polarisée ; car nous avons vu

Digitized by Google

que le pouvoir rotatoire de la lévulose diminue avec la température et finit par devenir inférieur au pouvoir rotatoire du glucose.

Le sucre de canne, comme le glucose, dissout certains oxydes, la chaux par exemple, en se combinant avec eux.

Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, ne brunit pas par les alcalis, ne réduit pas le sous-nitrate de bismuth en solution alcaline. Enfin, le sucre de canne ne fermente pas directement. Il est d'abord interverti.

d. Physiologie. Digestion.—Quoique soluble, le sucre de canne introduit dans le tube digestif comme aliment, ne passe pas dans le sang; jamais, quelle que soit la quantité de sucre ingérée, on n'en trouve dans les urines. Au contraire, lorsqu'on injecte le sucre de canne dans les veines, on le retrouve dans les urines. Dans le premier cas, le sucre de canne a été modifié et a servi à l'alimentation; dans le second, il n'a fait que traverser l'organisme comme un produit inerte et en a été éliminé. Ce fait, selon la remarque de Cl. Bernard, est très-important. Il montre que la digestion ne consiste pas en une simple dissolution; la digestion modifie encore moléculairement les substances de façon à leur permettre de servir à la nutrition. La digestion transforme en aliments des substances qui sans elle seraient inertes, quoique solubles.

La digestion du sucre de canne consiste en son dédoublement en glucose et en lévulose. Nous avons vu que cette interversion du sucre se faisait, *in vitro,* sous l'influence des acides étendus et de certains ferments. L'expérience physiologique seule pouvait nous apprendre si, dans l'organisme, l'interversion est dévolue à l'acide du suc gastrique ou à un ferment. Cl. Bernard a montré que le suc gastrique n'intervertit que très-faiblement le sucre de canne; que la salive, la bile, le suc pancréatique, le sang sont sans action sur lui; enfin, qu'au contraire le suc intestinal transforme très-rapidement le sucre de canne en un mélange de glucose et de lévulose. Il y a dans le suc intestinal un ferment analogue à la ptyaline, à la pancréatine, ferment que Cl. Bernard a isolé par l'alcool, comme les autres ferments analogues, et qu'il a nommé *ferment inversif,* qui produit l'inversion de la saccharose.

Le glucose et la lévulose, formés aux dépens de la saccharose, sont alors absorbés et détruits dans l'organisme comme nous l'avons dit. (V. § 203, p. 437.)

Les mêmes phénomènes se passent dans l'organisme vé-

Digitized by Google

gétal. Là aussi la saccharose n'est pas directement assimilable ; là aussi, avant de servir à la nutrition de la plante, le sucre est interverti, digéré, si je puis dire ; enfin cette interversion dans l'organisme végétal comme dans l'organisme animal, ne se fait pas sous l'influence des acides qui peuvent exister dans ces organismes, mais grâce à des ferments particuliers, ainsi que le prouvent les expériences de Berthelot et de Buignet.

§ 210. — Lactose.

$C^{12} H^{22} O^{11}$.

a. État naturel. — Jusque dans ces derniers temps la lactose, ou sucre de lait, n'avait été trouvée que dans le lait des mammifères. Récemment G. Bouchardat a constaté la présence du sucre de lait dans l'organisme végétal ; ce chimiste a extrait du sapotillier une matière sucrée renfermant parties égales de saccharose et de lactose. Déjà avant la découverte de G. Bouchardat, on avait constaté la présence du sucre de lait dans certaines graines, les haricots par exemple.

b. Préparation. — On coagule le caséum du lait écrémé, par un peu d'acide acétique, on chauffe, puis on filtre, pour séparer le coagulum. Le liquide filtré est concentré par évaporation, puis abandonné à lui-même. Le sucre de lait ne tarde pas à cristalliser. On redissout dans l'eau les cristaux et on les fait recristalliser après un traitement au noir animal.

c. Propriétés 1° Physiques.— Le sucre de lait est un corps blanc, inodore, craquant sous la dent et d'une saveur faiblement sucrée. Il cristallise en prismes orthorhombiques. Les cristaux sont hémiédriques et renferment une molécule d'eau de cristallisation. Le sucre de lait est soluble dans 6 parties d'eau froide et 2,5 parties d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Son pouvoir rotatoire (calculé pour la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$) est égal à $+ 59°,3$. Il est un peu plus élevé avec une solution récente de lactose, mais diminue rapidement, surtout à chaud, pour s'arrêter au chiffre indiqué plus haut.

2° Chimiques. — Sous l'influence de la chaleur, à 140°, le sucre de lait perd son eau de cristallisation. A une tempé-

Digitized by Google

rature plus élevée, il dégage une odeur de caramel et finit par se décomposer.

L'acide sulfurique concentré ne le charbonne pas à froid. Sous l'influence des acides minéraux étendus, il se transforme en deux molécules de glucose. Ces deux molécules de glucose ne semblent pas identiques. Toutes les deux ont un pouvoir rotatoire dextrogyre; mais le pouvoir rotatoire de l'une est de + 99°,74, celui de l'autre de + 67°,53. On a donné le nom de *galactose* au mélange de ces deux glucoses dont le pouvoir rotatoire est, d'après Pasteur, + 83°,22.

L'acide azotique transforme à chaud la lactose en acide mucique et ultérieurement en acide oxalique. On a aussi signalé, parmi les produits de cette oxydation, les acides saccharique et tartrique.

Chauffée avec des acides gras, la lactose donne des éthers, comme la saccharose.

Elle se combine avec les bases. Ces combinaisons, comme les glucosates, se détruisent à l'ébullition.

Le sucre de lait, en présence d'une grande quantité de levûre de bière, subit la fermentation alcoolique, après avoir été préalablement transformé en galactose. En présence de caséine et de craie, la lactose subit la fermentation lactique et ultérieurement la fermentation butyrique. Il y a toujours en même temps formation d'un peu d'alcool. La quantité d'alcool qui se produit dans la fermentation lactique est surtout considérable, lorsqu'on ne neutralise pas par la craie l'acide qui se forme.

La lactose, comme le glucose, brunit par l'action de la potasse à chaud, réduit le tartrate cupro-potassique et l'oxyde de bismuth.

d. Physiologie. 1° Origine. — Le sucre de lait n'existe que dans le lait des mammifères, on ne l'a jamais trouvé dans d'autres liquides de l'organisme animal. Sa formation dans la mamelle est donc incontestable. Mais aux dépens de quelle substance se forme la lactose? C'est là une question qui est loin d'être résolue. Quelques physiologistes inclinent à penser que la lactose se forme aux dépens du glucose de l'organisme. Ils citent à l'appui de leur idée une expérience de Cl. Bernard. Ce savant a constaté que lorsqu'on injecte du glucose dans le sang d'une chienne ayant du lait, ou lorsqu'on la rend diabétique par la piqûre du plancher du 4e ventricule, jamais le glucose ne passe dans le lait, alors qu'il se trouve dans tous les autres liquides de l'organisme,

Digitized by Google

ce qui, d'après les physiologistes dont nous venons de citer l'opinion, prouverait la transformation, dans la mamelle, du glucose en lactose.

D'après d'autres auteurs, la lactose proviendrait de la métamorphose des matières albuminoïdes. Ils n'admettent pas le premier mécanisme, à cause de la difficulté qu'il y aurait à concevoir que le sang puisse apporter à la glande mammaire assez de glucose pour élaborer le sucre de lait. D'autres opinions moins vraisemblables ont encore été soutenues; les faits seuls pourront trancher la question.

2° ÉTAT.—La lactose se trouve à l'état de solution dans le lait.

3° ÉLIMINATION. — La lactose, résorbée en même temps que le lait, se transforme en glucose et est alors détruite dans l'organisme. On ne trouve, en effet, jamais de lactose dans le sang au moment où le lait est résorbé. Ingérée avec le lait comme aliment, la lactose se transforme dans l'intestin en glucose. Cl. Bernard a montré que le suc pancréatique intervertit facilement la lactose. Toutefois, il est probable qu'une partie du sucre de lait est aussi absorbée en nature et ne se transforme en glucose que dans le torrent de la circulation. En effet, tandis que, comme nous l'avons vu, le sucre de canne ne s'intervertit pas dans le sang et est éliminé par les urines lorsqu'on l'injecte dans les veines, la lactose est intervertie très-rapidement dans le sang. Lorsqu'on injecte du sucre de lait dans les veines, il n'est pas éliminé par les urines, et si la proportion injectée devient considérable, il passe dans les urines du glucose et jamais de sucre de lait.

§ 211. — Anhydrides des alcools polyglucosiques.

Les premiers anhydrides du glucose et des alcools polyglucosiques ont pour formule : ($C^6H^{10}O^5$), formule qui, comme nous l'avons vu (§ 197), représente la composition de toute une classe de corps que nous allons étudier. Ces corps ont pour propriété essentielle de pouvoir se transformer en glucose en fixant de l'eau.

Digitized by Google

§ 212. — Amidon.

$(C^6 H^{10} O^5)^3$?

a. État naturel; emploi en médecine. — L'amidon est très-répandu dans l'organisme végétal. On le trouve surtout dans les graines des céréales et dans les pommes de terre (*fécule de pomme de terre*).

On a aussi signalé la présence de l'amidon dans l'organisme animal. D'après Rouget, l'amidon se trouve dans l'épithélium de l'amnios et du placenta et dans les cellules épidermiques d'autres organes. On a aussi signalé l'amidon dans le mucus bronchique et dans d'autres productions pathologiques. Examiné à la lumière polarisée, cet amidon animal présenterait la croix noire. (V. plus bas.)

En médecine, on se sert de l'amidon comme topique dans un grand nombre d'affections de la peau; on l'emploie souvent comme émollient dans les inflammations intestinales.

b. Extraction. — On extrait l'amidon mécaniquement, en l'entraînant au moyen d'un filet d'eau que l'on fait tomber sur de la pulpe de pomme de terre placée sur un tamis, ou bien sur un pâton fait avec de la farine, selon la matière amylacée que l'on veut obtenir. Dans le dernier cas, il reste, après l'action de l'eau, une substance azotée élastique, le *gluten*. L'amidon que l'eau a entraîné, se dépose rapidement au fond du vase.

c. Propriétés. — L'amidon est un corps blanc, encore organisé. Au microscope, il apparaît sous forme de grains composés de couches concentriques, symétriquement placées autour d'un point de la circonférence, *le hile*. On rend cette structure évidente en désagrégeant l'amidon par de l'eau chaude (V. *fig.* 50). Examinés à la lumière polarisée, les grains de fécule présentent une croix noire, dont les branches partent du hile [Moitessier] (V. *fig.* 52). L'amidon du blé ne présente pas ce phénomène. Les grains de la fécule sont obscuré-

Fig. 50. — Grain d'amidon gonflé par l'eau.

Digitized by Google

ment elliptiques (V. *fig.* 51). Ils ont un diamètre de 185-200 millièmes de millimètre. Les grains d'amidon du blé sont lenticulaires et plus petits. Ils n'ont qu'un diamètre de 50 millièmes de millimètre.

L'amidon est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'eau bouillante convertit l'amidon en une masse gélatineuse (*empois*), mais ne le dissout pas.

Traité par la diastase, ferment spécial qui se trouve dans l'orge germé, l'amidon se dédouble en dextrine et en glucose. (V. § 203, p. 428.)

Fig. 51.— Fécule.

A environ 200°, l'amidon est également transformé en dextrine; enfin, les acides très-étendus et bouillants le convertissent d'abord en dextrine puis en glucose.

d. Caractères. — *L'iode colore l'amidon en bleu.* — Cette coloration disparaît sous l'influence de la chaleur et reparaît par le refroidissement. La liqueur bleue obtenue par l'action de l'iode sur l'empois d'amidon est précipitée, par le chlorure de calcium, en flocons bleus. On a donné à cette matière le nom d'*iodure d'amidon,* mais il n'y a pas là de combinaison définie.

e. Physiologie. Digestion. — L'amidon qui pénètre dans le tube digestif se transforme en glucose et est alors absorbé.

Lorsque l'amidon est cuit, comme dans le pain par exemple, sa transformation en glucose a déjà lieu sous l'influence de la ptyaline, ferment spécial qu'on rencontre dans la salive. Cette transformation se continue dans l'estomac. De nombreuses expériences ont, en effet, établi que l'action de la salive sur les matières amylacées n'est pas empêchée par le liquide faiblement acide du suc gastrique.

L'amidon cru et la fécule de pommes de terre même cuite ne sont pas transformés en glucose sous l'influence de la salive. La transformation se fait seulement dans l'intestin grêle, sous l'influence du suc pancréatique; ce liquide achève également la digestion de l'amidon cuit, digestion déjà commencée dans les premières voies.

Digitized by Google

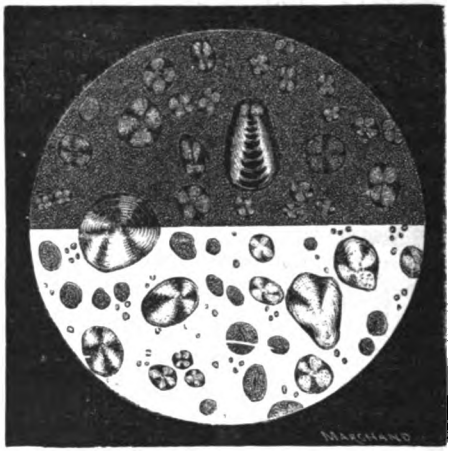


Fig. 52. — Grains de fécule vus à la lumière polarisée.

Quoique la transformation de l'amidon en glucose se fasse, *in vitro*, sous l'influence des acides étendus, l'acide du suc gastrique, comme on le voit, est impuissant à faire cette transformation.

§ 213. — Farines.

a. Composition. — Les farines des céréales sont d'un usage journalier comme aliments. Elles sont essentiellement constituées par le mélange de 60-75 p. 100 d'amidon, et de 7-14 p. 100 de gluten. Elles renferment en outre 10 p. 100 d'eau, un peu de glucose, de dextrine, de son et environ 2 p. 100 de matières minérales.

On s'assure de la qualité des farines par l'examen de leurs caractères physiques, le dosage des substances minérales, l'appréciation de la qualité du gluten et la recherche des fécules étrangères.

b. Caractères physiques. — Une farine de bonne qualité est douce au toucher, sèche, d'une teinte jaunâtre uniforme, d'une saveur fade et sucrée. Elle ne doit pas

Digitized by Google

sentir le moisi, avec l'eau elle doit former une pâte homogène élastique.

Les farines avariées ne présentent pas ces caractères.

c. Substances minérales.— On ajoute souvent de la craie, de la cendre d'os ou d'autres substances minérales blanches aux farines avariées, pour les rendre plus blanches. Une farine pure ne laisse jamais plus de 2 p. 100 de cendres.

L'addition des substances minérales sera donc facile à constater. Pour connaître la nature de ces substances, il suffira de faire l'analyse des cendres. (Recherche des acides et des métaux.)

d. Qualité du gluten. — On sait (V. § 212, p. 448) que lorsqu'on fait tomber un filet d'eau sur un pâton fait avec de la farine, il reste après l'action de l'eau une substance azotée élastique, le gluten.

En opérant sur un poids donné de farine, on peut déterminer la proportion de gluten qu'elle renferme, en pesant, après l'opération, le gluten humide, dont le poids est environ le triple de celui du gluten sec.

Le gluten doit être gris, très-élastique et ne pas adhérer aux doigts. Le gluten est une matière protéique très-nutritive. On prépare du gluten granulé pour potages, et Bouchardat a recommandé aux diabétiques l'usage du pain de gluten.

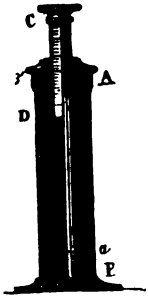


Fig. 53.
Cylindre de l'aleuromètre.

La qualité du gluten s'apprécie par l'examen de ses caractères physiques et à l'aide d'un appareil qui porte le nom d'aleuromètre.

L'aleuromètre permet d'évaluer l'augmentation de volume que prend un pâton de gluten, sous l'influence de la cuisson.

Cet appareil (V. *fig.* 53) se compose d'un cylindre D, fermé à la partie inférieure par une petite capsule métallique B qu'on peut fixer en *a* au cylindre. La partie supérieure du cylindre est munie d'une virole A, que traverse une tige de cuivre C. Cette tige est terminée par un plateau de même métal, percé d'un trou qui permet à la vapeur d'eau de s'échapper ; elle ne peut descendre jusqu'à la partie inférieure de l'appareil et a été graduée de telle sorte qu'un mauvais gluten n'atteigne pas

Digitized by Google

la plaque de cuivre en se dilatant. La première division marquée sur la tige à la partie supérieure, est 25, la dernière 50. Un bon gluten, en se dilatant, soulève la plaque et fait monter la tige graduée d'autant plus qu'il est meilleur.

Pour faire une opération, on graisse le cylindre avec un peu d'huile d'olive, on introduit dans la capsule un pâton de gluten de 7 grammes enrobé avec un peu d'amidon, on fixe la capsule au cylindre et on introduit le tout dans un bain d'huile A (V. *fig.* 54) porté à 150°. On chauffe pendant environ 10 minutes, puis on éteint le feu et on abandonne l'appareil en soulevant de temps en temps la tige, de façon à faciliter son déplacement. Lorsque l'élévation de la tige est arrivée à son maximum, on lit le degré aleurométrique.

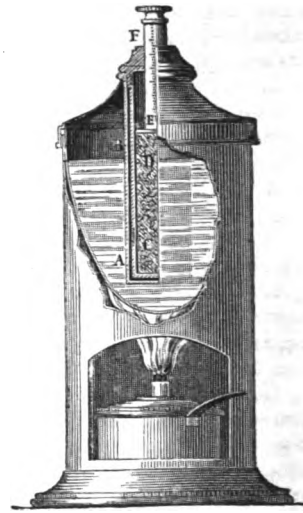


Fig. 54. — Aleuromètre.

e. Fécules étrangères. — 1° *Mélange de fécule.* On extrait l'amidon de la farine (V. § 212, p. 448) et on décante les eaux de lavage avant que le dépôt de l'amidon ne soit complet. On répète plusieurs fois l'opération et on examine le dépôt au microscope. Les grains de fécule plus lourds se trouvent en majeure partie dans le dépôt. On les reconnaît à leur dimension et à leur forme elliptique. (Examinés au microscope polarisant, les grains de fécule présentent une croix noire dont les branches partent du hile [V. § 212, p. 448].) Enfin, traités par une solution de potasse, les grains de fécule s'étendent en grandes plaques minces, dont les dimensions sont faciles à apercevoir en neutralisant la potasse par un peu d'acide chlorhydrique et colorant l'amidon avec un peu d'eau iodée. Les grains d'amidon du blé éprouvent peu de changements sous l'influence de la potasse.

2° *Mélange de maïs et de riz.* Les grains d'amidon du

Digitized by Google

maïs et du riz sont polyédriques et peuvent facilement être reconnus au microscope.

3° *Mélange de légumineuses.* Les grains d'amidon des légumineuses sont lenticulaires. Le hile est ordinairement remplacé par une fente longitudinale d'où partent, à angle droit, de petites fentes transversales.

Les farines de légumineuses renferment un tannin qui colore en vert ou en noir le sulfate ferreux.

§ 214. — Dextrine.

$(C^6 H^{10} O^5)^2$?

a. État naturel; emploi en médecine. — La dextrine a été trouvée dans le sang des herbivores, et dans la viande de cheval. D'après Poiseuille et Lefort, elle ne se trouve pas dans le sang des chiens nourris avec de la viande.

On s'est servi de la dextrine en chirurgie, pour faire des appareils inamovibles. On fait aussi quelquefois des sirops de dextrine pour remplacer le sirop de gomme.

b. Préparation. — Nous avons déjà vu (V. § 212, p. 449) comment on peut obtenir la dextrine au moyen de l'amidon. Dans l'industrie, c'est surtout par le grillage de l'amidon qu'on prépare la dextrine. Elle porte alors le nom de *léiocome.*

c. Propriétés. — C'est un corps amorphe, blanc (celui du commerce est jaunâtre), soluble en toutes proportions dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Il dévie fortement à droite le plan de la lumière polarisée, d'où son nom.

La diastase, les acides étendus et bouillants transforment la dextrine en glucose.

La solution de dextrine ne réduit pas le tartrate cupro-potassique lorsqu'elle est pure; mais on comprend, d'après son mode de préparation, qu'il en est rarement ainsi. Aussi la plupart des ouvrages de chimie indiquent-ils la réduction du tartrate cupro-potassique par la dextrine. On la purifie en la précipitant par l'alcool de sa solution aqueuse.

d. Caractères. — Elle ne bleuit plus par l'iode comme l'amidon.

Le perchlorure de fer, l'acétate et le sous-acétate de plomb ne précipitent pas la dextrine de sa dissolution, ce qui permet de distinguer une solution de dextrine d'une solution

Digitized by Google

de gomme. Le sous-acétate de plomb additionné d'ammoniaque précipite la dextrine.

e. Physiologie. — Nous verrons plus loin (V. § 215) qu'il existe dans l'organisme un corps analogue à la dextrine, le glucogène. L'existence du glucogène et de la dextrine dans l'organisne sont deux faits complétement indépendants. A l'existence du premier de ces corps, se rattache une fonction physiologique constante; la dextrine ordinaire ne se trouve qu'accidentellement dans l'organisme.

Poiseuille et Lefort ont montré que le sang des animaux nourris exclusivement avec de la viande ne renfermait pas de dextrine et Cl. Bernard est allé plus loin : il a montré que, même chez les herbivores, la présence de la dextrine n'est pas constante. En effet, on trouve aisément de la dextrine dans le sang d'un lapin qu'on a nourri avec du blé; on n'en trouve pas chez un lapin qu'on a alimenté avec des carottes. La dextrine, en effet, est un produit de dédoublement de l'amidon et est absorbée en partie dans le tube digestif à la suite de l'ingestion de grandes quantités de substances amylacées. C'est là l'origine de la dextrine dans le sang de certains animaux, surtout dans celui des chevaux nourris avec de l'avoine.

Le glucogène est tellement altérable qu'il ne peut exister dans le sang. La dextrine, au contraire, se transforme lentement dans le sang en glucose. Des muscles renfermant de la dextrine peuvent être conservés quelque temps, avant que toute la dextrine en ait disparu. Il en est de même du sang. C'est dans ces faits que Cl. Bernard croit voir la cause de la grande diffusion du sucre dans l'économie des chevaux.

Ainsi donc, la dextrine se trouve accidentellement dans l'organisme; elle provient de l'alimentation, et est transformée en glucose, pour alors être détruite par oxydation.

§ 215. — Glucogène.

$(C^6H^{10}O^5)^2$?

a. État naturel. — Le glucogène a été découvert par Cl. Bernard dans le foie des animaux et dans celui de l'homme. Il se trouve d'une façon constante dans cet organe, tant que les animaux sont en bonne santé. Cl. Bernard a également trouvé la matière glucogène chez le fœtus, avant que le

Digitized by Google

foie ne fonctionne, dans les muscles, les muqueuses, la peau. Pendant la gestation, on trouve aussi le glucogène chez les mammifères dans le placenta et l'amnios, chez les oiseaux dans la membrane ombilicale, qui représente le placenta des mammifères (1).

Le glucogène se rencontre encore dans le poumon et les muscles des animaux qui hibernent et, en général, dans les muscles en repos, par exemple après la section des nerfs du mouvement. Enfin, Hoppe-Seyler a trouvé le glucogène dans les jeunes cellules et dans les globules blancs du sang.

b. Préparation. — On choisit un animal en bonne santé, bien nourri, et on le tue brusquement. On extrait le foie, on le coupe en morceaux qu'on saisit par l'eau bouillante, pour arrêter la transformation du glucogène en glucose. Le foie ainsi saisi, est trituré dans un mortier. On peut aussi introduire immédiatement le foie en morceaux dans un mortier chauffé à 100° et renfermant du sable également chauffé à cette température. On pulvérise avec un pilon chaud. La pulpe préparée de l'une ou de l'autre manière, est jetée dans 20 fois environ son poids d'eau bouillante. On fait bouillir pendant quelques minutes, puis on filtre. Le liquide filtré est évaporé et le glucogène précipité par l'alcool. Le produit précipité renferme encore des matières albuminoïdes. On le purifie en le dissolvant dans l'eau et en le soumettant à l'ébullition avec du noir animal. On filtre et on précipite à nouveau par l'alcool. Un autre moyen de le purifier consiste à faire bouillir le précipité obtenu par l'addition d'alcool à la décoction du foie, avec de la potasse étendue, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque.

Enfin, au lieu de précipiter le glucogène par l'alcool, on peut le précipiter par l'acide acétique cristallisable, qui maintient les matières albuminoïdes en solution.

Le glucogène ainsi obtenu est encore purifié par des lavages à l'alcool et à l'éther anhydre. Sans cette précaution, le produit, au lieu d'être pulvérulent, se présenterait sous forme d'une masse gommeuse.

c. Propriétés. 1° Physiques.— Le glucogène est un corps blanc, pulvérulent, inodore, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré. La solution de glucogène est laiteuse, opalescente. Elle jouit

(1) Rouget, *Comptes rendus*, XLVIII, p. 792, et Cl. Bernard, *id.*, XLVIII, p. 77.

Digitized by Google

d'un pouvoir rotatoire environ trois fois plus grand que celui du glucose et de même sens (Hoppe-Seyler). Son pouvoir rotatoire est donc sensiblement le même que celui de la dextrine.

2° Chimiques. — Le glucogène a pour formule, $C^6H^{10}O^5$. On ne sait pas trop s'il faut considérer ce corps comme un amidon ou comme une dextrine. Le pouvoir rotatoire du glucogène, sa solubilité dans l'eau et ce fait, qu'en le saccharifiant on n'a jamais pu trouver nettement de corps intermédiaire entre lui et le glucose, doivent faire rapprocher le glucogène plutôt de la dextrine que de l'amidon.

L'anhydride acétique se combine au glucogène pour former un éther triacétique. L'acide azotique forme avec le glucogène un composé nitré.

Les acides minéraux étendus, la salive, le suc pancréatique, le sang, l'extrait hépatique transforment le glucogène en glucose. Le glucose ainsi obtenu est tout à fait identique au glucose ordinaire, ainsi que Berthelot et de Luca l'ont montré.

La potasse étendue n'altère pas le glucogène, même à l'ébullition, mais fait disparaître l'opalescence de sa solution.

d. Caractères et recherche. — 1° *L'iode colore la matière glucogène en rouge violacé.* La chaleur et un excès de glucogène font disparaître cette teinte.

2° L'acétate de plomb ne produit qu'un trouble dans les solutions de glucogène. Si alors on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, le sulfure de plomb formé ne se précipite pas, mais reste en suspension comme dans les solutions d'albumine ou de matière gélatineuse. Ce sulfure se dépose dès qu'on ajoute un peu de soude caustique.

3° *Enfin, le glucogène ne réduit pas le tartrate cupro-potassique.*

Pour constater la présence du glucogène, on peut se servir de l'iode, toutes les fois qu'on n'aura pas à risquer de confusion avec la matière amyloïde. Du reste, sauf la réaction de l'iode, les autres caractères de la matière amyloïde (insolubilité dans l'eau et non-transformation en glucose par la fermentation) et du glucogène sont tellement différents que la confusion est impossible. Dans les tissus, la recherche du glucogène doit être faite rapidement pour éviter sa transformation en glucose.

e. Physiologie. 1° Origine. — Le glucogène se rencontre normalement, avons-nous dit, dans le foie des animaux

Digitized by Google

bien portants. Il n'en disparaît que dans certaines maladies, dans l'état fébrile, les souffrances prolongées. Quelle est l'origine du glucogène? La question est complexe. Dans les plantes, on voit souvent l'amidon remplacer à un moment donné le glucose, de sorte qu'il semble que l'amidon ait été formé aux dépens de cette dernière substance. Dans l'organisme végétal, cet acte d'organisation n'a rien d'invraisemblable ; la plante forme ses organes les plus complexes par synthèse, au moyen d'éléments inorganiques. Mais en est-il de même dans l'organisme animal, qu'on considère volontiers exclusivement comme un foyer de combustion? Cl. Bernard a cherché à résoudre la question par l'expérience et a constaté qu'après une alimentation riche en sucre, la matière glucogène augmente dans le foie, sans que la quantité du sucre augmente considérablement dans le sang. En effet, le glucose formé dans le sang arrive au foie par la veine porte et là semble arrêté, emmagasiné, selon l'expression de Cl. Bernard, pour être distribué à l'organisme suivant ses besoins. Blondlot déjà avait remarqué ce fait. En oblitérant lentement la veine porte et forçant ainsi le sang de l'intestin à passer directement par les anastomoses dans la veine cave, sans traverser le foie, Cl. Bernard constata que le glucose introduit dans l'estomac passait plus facilement dans les urines. D'autre part, le glucogène existe chez des chiens nourris exclusivement avec de la viande. Dans ce dernier cas, il est évident que le glucogène a été formé aux dépens des matières albuminoïdes. Bock et Hoffmann ont montré que le glucogène augmente dans le foie après l'injection d'albumine et de gélatine, et relativement à la possibilité de la transformation des matières albuminoïdes en matières amylacées, Cl. Bernard cite une expérience qui ne permet plus de doute. Si l'on dépose des œufs de mouche sur de la viande dans laquelle il n'y a ni glucogène ni glucose, les vers qui proviennent de ces œufs et qui se nourrissent de cette viande, ne tardent pas à renfermer de grandes quantités d'amidon animal. Il est donc indubitable que le glucogène peut se former aux dépens des matières albuminoïdes.

2° ÉTAT. — La matière glucogène n'est pas en dissolution ; elle forme des dépôts dans les cellules. Tous les observateurs sont d'accord sur ce point. Cl. Bernard a constaté que le glucogène existait dans les cellules épithéliales chez le fœtus ; dans le placenta, le glucogène se trouve

Digitized by Google

également dans les cellules. Rouget, Schiff ont de même constaté que le glucogène se trouve dans les cellules, soit dans le foie, soit dans d'autres organes. Enfin, comme nous l'avons dit, Hoppe-Seyler a trouvé le glucogène dans les globules blancs et, en général, dans les jeunes cellules.

3° Élimination. — Il me reste à parler de l'élimination de la matière glucogène. Cl. Bernard avait remarqué, avant la découverte de la matière glucogène, que le sang des veines sus-hépatiques est plus riche en glucose que celui de la veine porte. Cette expérience fut facile à interpréter, lorsque ce savant eut extrait du foie la matière glucogène. Nous avons vu en effet que l'extrait hépatique jouit de la propriété de transformer le glucogène en glucose. Le foie renferme donc et la matière glucogène et un ferment capable de transformer cette matière en glucose. Plusieurs auteurs pourtant (Pavy, Meisner) ont prétendu que le glucose ne se trouve pas dans le foie à l'état normal et que sa présence dans cet organe est un phénomène cadavérique. Il me suffira de dire que Cl. Bernard a constamment trouvé du sucre dans le foie des animaux, alors même qu'il opérait avec la plus grande célérité. Il l'a également trouvé en grande quantité chez l'homme, en opérant sur des décapités. John Dalton a également étudié cette question et a toujours constaté la présence du sucre dans le foie. Enfin, il est un fait remarquable qu'on peut invoquer contre ceux qui pensent que la formation du glucose est un phénomène cadavérique et non le résultat de l'action d'un ferment sur le glucogène, ce fait est le suivant : Chez les grenouilles, pendant l'hiver, le foie ne renferme pas le ferment capable de transformer le glucogène en glucose. Alors, le glucogène s'accumule dans le foie ; mais au printemps, le ferment prend naissance dans le foie de la grenouille et la transformation du glucogène en glucose a lieu. Le glucogène qui s'était accumulé dans le foie en disparaît rapidement et bientôt cet organe ne contient plus que la proportion de glucogène qu'il renferme pendant l'été. Dans les végétaux, on a de nombreux exemples de faits analogues. Ainsi dans la pomme de terre, il se développe au printemps un ferment capable de transformer l'amidon en glucose ; personne ne pensera que ce sont là des phénomènes cadavériques.

Enfin, il est à remarquer que, de même que dans les graines, l'amidon, en se transformant en glucose, fournit un aliment à la jeune plante, de même le glucogène contenu dans

Digitized by Google

le placenta sert, en se transformant en glucose, à l'alimentation du fœtus.

Ainsi donc *le glucogène peut se former aux dépens du glucose et des matières albuminoïdes provenant de l'alimentation; il se trouve dans l'économie, non pas en solution, mais dans des cellules; enfin, il se transforme, dans l'économie, en glucose, sous l'influence de ferments.*

§ 216. — Cellulose.

$(C^6H^{10}O^5)^n$

a. État naturel ; emploi en médecine. — La cellulose est très-répandue dans l'organisme végétal. La moelle de sureau, les parois des cellules végétales ne sont que de la cellulose.

Les fibres ligneuses sont formées de cellulose souillée par des matières incrustantes.

L'aspect et la consistance de la cellulose naturelle sont très-variables. La cellulose du fruit du *phytelephas* est tellement dure qu'on lui a donné le nom d'ivoire végétal.

Dans l'organisme d'animaux situés à la partie inférieure de l'échelle animale, notamment dans l'enveloppe des tuniciers, on a aussi trouvé un corps ayant la formule de la cellulose et auquel Berthelot a donné le nom de *tunicine*. D'après un récent travail (1), la tunicine serait identique à la cellulose végétale.

La cellulose nitrée ou coton-poudre, dissoute dans un mélange d'alcool et d'éther, constitue le *collodion*.

b. Préparation. — On prépare la cellulose pure au moyen du coton, du papier, du vieux linge, qui sont formés de cellulose presque pure. Pour cela on fait bouillir ces substances avec une solution de potasse, puis on les débarrasse de tous les corps étrangers qui peuvent les souiller, en les épuisant successivement par l'eau de chlore, l'acide acétique, l'alcool, l'éther et l'eau.

c. Propriétés. — La cellulose est un corps blanc, inodore, insipide, insoluble dans tous les dissolvants, excepté dans la solution d'oxyde de cuivre ammoniacal (*réactif de Schweizer*). Ce réactif s'obtient en dissolvant du cuivre au contact de

(1) Schœfer, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CLX, p. 312.

Digitized by Google

l'air, ou mieux encore de l'oxyde cuivrique récemment précipité, dans de l'ammoniaque. Les acides, les sels neutres précipitent la cellulose de sa dissolution dans le réactif de Schweizer.

L'acide sulfurique, suivant la durée de son action, transforme successivement la cellulose en une espèce d'amidon, puis en dextrine, enfin en glucose. Si l'on plonge pendant peu de temps du papier dans de l'acide sulfurique puis qu'on lave à grande eau, on obtient un papier plus résistant que le papier ordinaire et qui remplace le parchemin animal. On lui a donné le nom de papier parchemin.

La distillation sèche de la cellulose la transforme en des produits gazeux et liquides, en même temps qu'il reste un résidu de charbon. Les gaz provenant de cette distillation sont des carbures d'hydrogène combustibles, mêlés à de l'anhydride carbonique et à de l'oxyde de carbone. Les produits liquides se séparent en deux couches, l'une insoluble, le *goudron de bois;* l'autre est essentiellement formée d'eau, d'alcool méthylique, d'acétone et d'acide acétique.

Lorsqu'on plonge du coton dans de l'acide azotique normal AzO^3H, il se forme de véritables éthers de la cellulose provenant de la substitution d'un ou de plusieurs radicaux azotyles à un même nombre d'atomes d'hydrogène. C'est le *fulmi-coton, coton-poudre* ou *pyroxyline.* Le fulmi-coton offre l'aspect du coton, mais brûle subitement sans laisser de résidu. C'est un corps détonant.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le réactif de Schweizer. Sa composition varie suivant le procédé dont on se sert pour le préparer.

En introduisant par petites portions 55 grammes de coton dans un mélange de 500 grammes d'acide azotique à 1,42 et de 1000 grammes d'acide sulfurique à 1,34, on obtient un coton-poudre soluble dans un mélange d'alcool et d'éther (*formule du Codex*); cette solution constitue le *collodion.* Par l'évaporation de l'alcool, il laisse une mince pellicule résistante et très-adhérente. Le collodion ainsi préparé se contracte fortement. On se sert en médecine du *collodion riciné* ou collodion *élastique,* composé de 93 p. 100 de collodion ordinaire et de 7 p. 100 d'huile de ricin (Codex).

La cellulose, sous l'influence de la potasse en fusion, donne de l'acide oxalique.

d. Physiologie. — Dans le tube digestif de l'homme la cellulose n'est pas digérée ; tout au plus serait-il possible que

Digitized by Google

la cellulose très-jeune, comme celle qui se trouve dans les légumes verts, le soit. La transformation de la cellulose en amidon, dextrine et glucose, fait comprendre qu'il peut en être ainsi. Il est hors de doute que, chez les herbivores, la cellulose est partiellement digérée.

§ 217. — Gommes, mucilages, matières pectiques.

Les *gommes* et les *mucilages* sont très-répandus dans le règne végétal ; on les emploie en médecine comme *émollients*.

Les gommes sont des composés amorphes, vitreux, d'une saveur fade. Elles donnent à l'eau une consistance mucilagineuse en s'y dissolvant; les mucilages ne font que se gonfler dans l'eau, sans s'y dissoudre. C'est là ce qui distingue ces deux classes de corps. Les mucilages existent dans un grand nombre de plantes (semences de lin, semences de coing, etc.).

Les gommes se transforment, sous l'influence des acides étendus, en un sucre fermentescible. Elle donnent de l'acide mucique, lorsqu'on les oxyde par l'acide azotique. Le sous-acétate de plomb et le perchlorure de fer précipitent leur solution.

D'après Frémy, la gomme arabique est un sel de calcium dont l'acide est l'acide *gummique*. Cet acide, chauffé à environ 150° ou traité par de l'acide sulfurique, se transforme en acide *métagummique* insoluble. La gomme du pays (cerisier, prunier), dont une partie est insoluble, est, d'après le même auteur, un mélange de gummate de calcium soluble et de métagummate de calcium insoluble. Par l'ébullition dans l'eau, le métagummate de calcium se transforme en gummate soluble. Aussi la gomme du pays se dissout-elle lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau.

Les matières pectiques sont mal définies par leurs formules. Les fruits non mûrs, diverses racines, les carottes, les betteraves, renferment une substance insoluble, la *pectose*. Lorsque le fruit mûrit, cette pectose se transforme, sous l'influence des acides du fruit, en un corps soluble dans

Digitized by Google

l'eau, mais insoluble dans l'alcool, ce qui permet de décéler sa présence. Ce nouveau corps est la *pectine*.

La pectine, traitée par les alcalis étendus, se transforme en deux acides gélatineux, à froid en acide *pectosique*, à chaud en acide *pectique*. La *pectase*, ferment qui se trouve dans les fruits mûrs, opère également cette transformation.

Certains fruits, comme on le sait, donnent par expression des sucs qui, après leur ébullition, se prennent en gelée par le refroidissement. D'après Frémy, à qui sont dus les faits dont nous venons de parler, la pectine qui se trouvait dans ces sucs, a été transformée en acide pectique gélatineux par l'action du ferment dont nous avons parlé, la pectase.

Enfin une plus longue action des alcalis ou de la pectase, transforme l'acide pectique en un nouvel acide, l'acide *métapectique*. Dans les fruits blets, cet acide métapectique se trouverait à l'état de sels de potassium et de calcium.

§ 218. — PHÉNOLS.

Nous avons déjà défini les phénols (V. § 192, p. 381). Il nous reste à comparer les propriétés du phénol à celles des alcools primaires.

I. — *a*) Les alcools primaires donnent, sous l'influence des agents d'oxydation, une aldéhyde et un acide correspondants :

$$C^2H^6.OH + O = C^2H^3O.H + H^2O$$
$$C^2H^6.OH + O^2 = C^2H^3O.OH + H^2O.$$

b) Le phénol s'oxyde difficilement et ne donne jamais naissance ni à une aldéhyde, ni à un acide correspondant.

II. — *a*) Les alcools font la double décomposition avec les acides énergiques, comme l'acide chlorhydrique, fournissant ainsi de l'eau et un éther simple ou composé :

$$C^2H^6.OH + HCl = H^2O + C^2H^5.Cl.$$

b) Le phénol n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. On ne peut obtenir le chlorure de phényle que par l'action

Digitized by Google

du perchlorure de phosphore et jamais par l'action directe de l'acide chlorhydrique :

$$C^6H^5.OH + PhCl^5 = PhOCl^3 + HCl + C^6H^5.Cl.$$

Les chlorures d'éthyle et de phényle sont respectivement identiques avec l'éthane et la benzine monochlorés, dont j'ai déjà parlé.

III. — *a*) Les alcools donnent facilement les éthers composés correspondant aux acides faibles (il suffit, le plus souvent, d'ajouter un peu d'acide sulfurique au mélange d'alcool et d'acide et de chauffer le tout).

b) Le phénol ne s'éthérifie que très-difficilement. Pour remplacer dans ce corps l'hydrogène de l'oxhydryle par un radical d'acide, il faut traiter le phénol par le chlorure d'un radical d'acide. Ex. :

$$C^6H^5.OH + C^2H^3O.Cl = HCl + C^6H^5.OC^2H^3O.$$

IV. — Le phénol, comme les alcools, peut donc donner des éthers. Mais, outre que les éthers correspondant au phénol ne peuvent s'obtenir par les procédés à l'aide desquels on prépare les éthers des alcools, ils jouissent également de propriétés différentes.

a) Les éthers alcooliques sont en général facilement saponifiables.

b) Les dérivés éthérés des phénols sont au contraire beaucoup plus stables.

V. — *a*) En faisant réagir le chlorure d'un radical alcoolique sur le dérivé sodé du même alcool, on obtient un *éther* proprement dit.

$$C^2H^5.Cl + C^2H^5.ONa = NaCl + \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle O$$

b) Le chlorure de phényle ne réagit pas sur le phénate de sodium ; il est donc impossible d'obtenir par ce procédé l'éther proprement dit du phénol.

On comprend que le chlorure de phényle ne perde pas son chlore sous l'influence du phénate de potassium, puisqu'il résiste même à l'action de la potasse en fusion.

Digitized by Google

L'oxyde de phényle a pourtant été obtenu. Il se forme, par une réaction compliquée, dans la distillation sèche du benzoate de cuivre.

a) On obtient aussi l'éther proprement dit de l'alcool en chauffant l'alcool avec des corps avides d'eau, tels que le chlorure de zinc, qui déterminent la formation d'une molécule d'eau aux dépens de deux molécules d'alcool:

$$\begin{matrix} C^2H^5.OH \\ C^2H^5.OH \end{matrix} - H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\rangle O.$$

b) Avec le phénol, rien de semblable ne se passe sous l'influence des corps avides d'eau.

VI. — Les phénols se rapprochent plus des acides que les alcools et font la double décomposition avec les hydrates alcalins, à la manière des acides. Les phénates sont un peu plus stables que les alcoolates et ne sont pas dédoublés à froid par l'eau, mais ils sont saponifiés par l'ébullition de leur solution aqueuse.

VII. — Le phénol diffère encore des alcools par d'autres propriétés, qui tiennent non pas à l'oxhydryle qui, dans le phénol, est substitué à l'hydrogène de la benzine, mais au reste phényle du noyau C^6H^6.

Ces propriétés seront en tout semblables à celles déjà décrites de la benzine. Je suivrai dans l'exposition de cette deuxième série de propriétés du phénol, l'ordre adopté au commencement de ce chapitre.

1° *a*) L'alcool, sous l'influence du chlore, donne naissance à du chloral, mais jamais à de l'alcool chloré $C^2H^4Cl.OH$.

b) Le phénol, sous l'influence du chlore, donne, au contraire, facilement naissance à un phénol chloré, monochlorophénol, c'est-à-dire à un corps dans lequel un hydrogène du groupe phényle est remplacé par du chlore, et un autre, comme dans le phénol lui-même, par de l'oxhydryle :

$$C^6H^5.OH + Cl^2 = HCl + C^6H^4Cl.OH.$$

2° *a*) L'alcool, sous l'influence de l'acide azotique, ou bien s'oxyde en donnant les produits d'oxydation de l'alcool

Digitized by Google

(aldéhyde et acide acétique) ou bien donne naissance à un éther, le nitrate d'éthyle :

$$C^2H^5.OH + AzO^2.OH = H^2O + C^2H^5.OAzO^2.$$

Ce nitrate est un corps neutre, facilement saponifiable par les agents d'hydratation, comme les éthers composés.

b) Le phénol, au contraire, donne, sous l'influence de l'acide azotique, des produits de substitution dans lesquels 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène du groupe phényle C^6H^5 sont remplacés par l'azotyle, l'oxhydryle du phénol restant intact.

Ces produits de substitution ne sont pas neutres. Ils jouissent de propriétés acides mieux caractérisées que celles du phénol. De plus, ils ne sont pas saponifiables à la manière des éthers composés.

On connaît le nitrophénol $C^6H^4(AzO^2)OH$, le dinitrophénol $C^6H^3(AzO)^2OH$ et le trinitrophénol $C^6H^2(AzO^2)^3OH$. Ce dernier est l'*acide picrique*. Les propriétés acides de ces corps se prononcent de plus en plus, à mesure qu'on substitue un plus grand nombre de restes AzO^2 dans la molécule.

3° *a*) L'alcool, traité par l'acide sulfurique, donne un éther acide, le sulfate acide d'éthyle ou acide sulfovinique. Cet éther est facilement saponifiable.

b) Le phénol donne, dans les mêmes conditions, un acide sulfoconjugué par l'échange d'un atome d'hydrogène du groupe phényle contre le reste sulfureux SO^3H, $C^6H^4(SO^3H)OH$. Le corps ainsi obtenu a reçu les noms d'acide *phénosulfureux* ou acide oxyphénylsulfureux.

Il n'est pas saponifiable.

On connaît aussi un acide oxyphényldisulfureux : $C^6H^3(SO^3H)^2OH$.

VIII. — *Glycols et phénols diatomiques*. — Enfin, de même qu'il est possible de remplacer dans le phénol un ou plusieurs atomes d'hydrogène du groupement C^6H^5 par le chlore, par l'azotyle AzO^2, ou par le résidu sulfureux SO^3H, de même on peut introduire dans ce groupement un nouvel oxhydryle à la place d'un atome d'hydrogène et obtenir le corps $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Ce corps est deux fois phénol, comme le glycol est deux fois alcool.

Les formules suivantes font saisir les relations qui

Digitized by Google

existent entre le carbure C^2H^6, l'alcool ordinaire et le glycol d'une part, entre la benzine, le phénol et le phénol diatomique de l'autre :

C^2H^6	éthane.	C^6H^6	benzine.
C^2H^5OH	alcool.	$C^6H^5.OH$	phénol.
$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	glycol.	$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	phénol diatomique.

On prépare les phénols diatomiques, par l'action de la potasse en fusion sur l'acide chlorophénylsulfureux ou bien sur l'acide phényldisulfureux ou encore sur l'iodophénol. Le chlorure de phényle, qui n'est pas attaqué par la potasse en fusion, devient décomposable sous la même influence, lorsqu'on remplace un de ses hydrogènes par le reste SO^3H. La benzine iodée, comme la benzine chlorée, n'est pas attaquée par la potasse en fusion. L'iodophénol $C^6H^4(OH)I$ est attaqué dans les mêmes conditions et se transforme en un phénol diatomique.

Les analogies et les différences que nous avons signalées entre les alcools et les phénols monoatomiques se retrouvent entre les alcools et les phénols diatomiques. On sait d'ailleurs qu'on retrouve dans les glycols les propriétés des alcools monoatomiques, avec cette différence que les réactions que les alcools monoatomiques subissent une fois, les glycols peuvent les subir deux fois.

Sans m'arrêter plus longtemps à l'histoire du phénol diatomique, je dirai que, de même que dans le phénol monoatomique un hydrogène du résidu C^6H^5 peut être remplacé par de l'oxhydryle, de même dans le phénol diatomique un hydrogène du groupement C^6H^4 peut être remplacé par le même résidu OH.

On obtient ainsi un phénol triatomique :

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\OH\\OH.\end{cases}$$

Deux corps isomères, le pyrogallol et la phloroglucine, répondent à cette formule.

IX. — Jusqu'à présent, je n'ai comparé les phénols qu'aux

Digitized by Google

alcools primaires. Mais on sait qu'il existe encore des alcools secondaires et des alcools tertiaires.

Je ne ferai ici que rappeler les propriétés spéciales des alcools secondaires et tertiaires, pour comparer ces propriétés à celles déjà connues du phénol.

1° Les alcools secondaires ne donnent pas, sous l'influence des oxydants, d'acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone, ni d'aldéhydes, comme les alcools primaires. Ils se rapprochent donc du phénol par cette propriété. Mais ils s'en distinguent, en ce que leur oxydation donne naissance à une acétone ayant le même nombre de carbone que l'alcool, conformément à la formule :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array}}_{\text{Alcool propylique secondaire.}} + O = H^2O + \underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}}_{\text{Acétone.}}$$

Les alcools secondaires ou iso-alcools perdent facilement de l'eau et donnent un hydrocarbure :

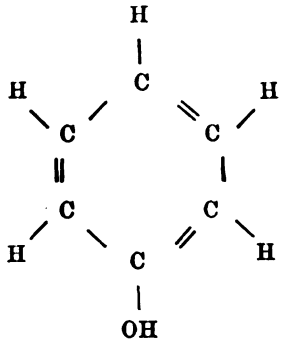
$$C^3H^8O = \underbrace{C^3H^6}_{\text{Propylène.}} + H^2O.$$

Rien de semblable n'a lieu pour le phénol, comme on sait.

2° Les propriétés des alcools tertiaires sont peu connues. Toutefois on sait que, sous l'influence des agents d'oxydation, ils ne donnent ni aldéhydes et acides comme les alcools primaires, ni acétones comme les alcools secondaires ; mais que la molécule est détruite et qu'il se forme des acides renfermant moins de carbone que n'en renfermait l'alcool. Sous ce rapport le phénol se rapproche singulièrement des alcools tertiaires.

Boutlerow, à qui est due la découverte des alcools tertiaires, avait déjà rapproché les phénols de ces alcools. Le phénol, dont la formule rationnelle est :

Digitized by Google



renferme d'ailleurs le groupement (C—OH) caractéristique des alcools tertiaires.

§ 219. — Phénol.

$C^6H^5.OH$.

Synonymie : Acide phénique, acide carbolique.

a. État naturel ; emploi en médecine. — Le phénol a été trouvé parmi les produits de la distillation de l'urine du bœuf, préalablement additionnée d'un peu d'acide sulfurique. On a aussi constaté, dans diverses circonstances, la présence de ce corps dans l'urine de l'homme et dans celle d'autres animaux.

Le phénol pur est caustique. Il sert surtout de caustique dentaire. Il jouit, en outre, de propriétés antiseptiques et désinfectantes. Aussi l'emploie-t-on en médecine, dans certaines maladies infectieuses ou virulentes. Il s'oppose à la vie des êtres organisés inférieurs d'origine animale et végétale. A doses un peu fortes, le phénol est toxique.

Plusieurs produits lui doivent, en partie du moins, leurs propriétés antiseptiques. Le goudron de bois et le goudron de houille ou *coaltar* renferment de notables quantités de phénol, en même temps que des carbures et d'autres phénols.

b. Modes de production. Préparation. — Le phénol se

Digitized by Google

produit dans la distillation sèche d'une foule de substances tirées du règne animal et du règne végétal.

On l'extrait, dans l'industrie, du goudron de houille. Pour cela, on soumet le goudron à la distillation et on recueille les produits qui passent entre 160° et 200°. Ces produits sont traités par une dissolution de potasse qui dissout le phénol. Les carbures insolubles surnagent. On décante et on traite la solution aqueuse par de l'acide chlorhydrique qui précipite le phénol.

On purifie le produit ainsi obtenu, en le distillant et recueillant les produits qui passent entre 185° et 190°. Puis on refroidit le phénol à — 10° ; il se forme des cristaux qu'on égoutte pour les séparer des liquides dont il peut encore être souillé.

c. Propriétés. 1° Physiques. — Le phénol est un corps solide, blanc, d'une odeur désagréable, d'une saveur caustique. Il cristallise en gros prismes incolores, fusibles à 37°. Il bout à 188°. Il se dissout dans 20 fois son poids d'eau et est soluble, en toutes proportions, dans l'alcool et dans l'éther. La glycérine le dissout également. La lumière le colore en brun.

2° Chimiques. — Les propriétés chimiques du phénol ont déjà été décrites (V. § 218, p. 463). Je ne ferai que rappeler ici que le phénol ordinaire, comme tous les phénols, fait la double décomposition avec la potasse et la soude. Les combinaisons ainsi formées (phénates alcalins) sont cristallisées et solubles dans l'eau. Elles avaient fait considérer autrefois le phénol comme un acide.

Le phénol coagule l'albumine. Mis en contact avec la peau, il y produit une tache blanche ; il la cautérise.

d. Caractères.— On reconnaît le phénol aux caractères suivants :

1° En présence du chlorure ferrique, le phénol, même dans un grand état de dilution, prend une teinte bleue ;

2° Un copeau de sapin imprégné d'acide phénique devient bleu foncé lorsqu'on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique et qu'on l'expose ensuite aux rayons solaires;

3° L'eau de brome détermine un précipité blanc laiteux qui se transforme en cristaux soyeux de tribromophénol, dans les solutions même étendues de phénol ;

4° Additionné d'ammoniaque ou mieux encore d'aniline (Jacquemin), le phénol prend une teinte bleue sous l'in-

Digitized by Google

fluence de l'hypochlorite de sodium. Cette réaction est très-sensible.

e. Physiologie. — Lorsqu'on eut découvert la présence du phénol parmi les produits de la distillation de l'urine de la vache, on admit d'abord l'existence de ce composé à l'état de liberté dans l'économie. Baumann a démontré récemment que le phénol est contenu dans l'urine à l'état de phénylsulfate de potassium. Ce sel, qu'il ne faut pas confondre avec le phénol-sulfate, a pour formule : $C^6H^5SO^4K$. Il est comparable à l'éthylsulfate de potassium (V. *Éthers*). On a pu le préparer synthétiquement en faisant bouillir du sulfate acide de potassium avec une solution concentrée de phénate de potassium en excès, additionnant d'alcool et filtrant bouillant ; le phénylsulfate de potassium se dépose, par le refroidissement, en lamelles nacrées. Ce sel, chauffé avec des acides forts, se dédouble en phénol et en sulfate acide de potassium. Cette décomposition explique la présence du phénol parmi les produits de la distillation de l'urine de certains animaux, préalablement additionnée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

Le phénol, qui pénètre par ingestion dans l'économie, est éliminé à l'état de phénylsulfate de potassium ou de sodium, et, en même temps, la proportion des sulfates contenus normalement dans l'urine diminue notablement. Les sulfates de l'économie servent donc à la production des phénylsulfates. Ceux-ci ne produisent aucun effet toxique sur l'économie.

f. Toxicologie. — Nous avons déjà dit que le phénol, ingéré à trop forte dose, était un poison violent. D'après ce qui précède, les sulfates alcalins constituent un véritable antidote du phénol. Le sucrate de chaux a aussi été recommandé comme contre-poison de ce corps.

§ 220. — Acide picrique.

$C^6H^3(AzO^{2,3}.OH.$

Synonymie: Trinitrophénol. Acide trinitrophénique.

On sait déjà que le phénol, traité par de l'acide azotique concentré et soumis à l'ébullition, donne naissance a du trinitrophénol (V. § 218, p. 465). L'indigo, la soie, etc.,

Digitized by Google

fournissent également de l'acide picrique, sous l'influence de l'acide azotique.

L'acide picrique est en cristaux jaunes peu solubles dans l'eau froide. Sa saveur est amère (πικρὸς, amer). Lorsqu'on le chauffe doucement, il entre en fusion et se sublime. Chauffé brusquement, l'acide picrique détone avec violence. Le pouvoir colorant de l'acide picrique est très-grand ; la soie et la laine sont colorées en jaune par cet acide sans l'intermédiaire de mordants.

Les picrates sont tous colorés en jaune. Ils détonent avec violence quand on les chauffe. Mélangés avec d'autres sels, comme le chlorate de potassium, ils détonent par le choc. Le mélange de picrate d'ammonium et de chlorate de potassium est employé comme poudre de mine et sert à la fabrication des torpilles. Le picrate de potassium est très-peu soluble dans l'eau.

L'acide picrique se colore en rouge foncé lorsqu'on le chauffe avec de la potasse renfermant un peu de sulfure ammonique.

§ 221. — Crésylol.

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH.\end{cases} = C^7H^8O$$

Le crésylol est l'homologue supérieur du phénol ; il dérive du toluène (V. § 192, p. 382). On connaît les trois crésylols isomériques de l'orthosérie, de la parasérie et de la métasérie.

Stædeler a extrait de l'urine de vache un corps analogue au phénol, auquel il a donné le nom d'*acide taurylique*. Sa composition répond à la formule C^7H^8O. Ce corps paraît donc être un des crésylols isomériques.

§ 222. — Thymol.

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\\OH\end{cases} = C^{10}H^{14}O$$

Synonymie : Acide thymique.

L'un des thymols isomériques se trouve dans l'essence de tym. On l'en extrait en traitant l'essence par une disso-

Digitized by Google

lution de potasse, décantant la partie aqueuse et la précipitant par l'acide chlorhydrique. Les propriétés de ce corps offrent une analogie complète avec celles du phénol. Son odeur est agréable. On l'emploie quelquefois en médecine au même titre que le phénol.

§ 223. — Pyrocatéchine.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = C^6H^6O^2.$$

La pyrocatéchine est un phénol diatomique. Ses deux isomères sont l'hydroquinone et la résorcine.

L'urine de cheval contient un corps qui, par l'action de l'acide chlorhydrique, donne de la pyrocatéchine, de même que le phénylsulfate de potassium donne du phénol, sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

D'autre part, la pyrocatéchine ingérée augmente la quantité d'acide sulfoconjugué éliminé par l'urine. Lorsqu'on chauffe une semblable urine avec de l'acide chlorhydrique, on peut en extraire de la pyrocatéchine. Cette substance paraît donc, comme le phénol, se trouver dans l'urine à l'état d'acide sulfoconjugué.

La résorcine, isomère de la pyrocathéchine, donne également un acide sulfoconjugué dans son passage à travers l'économie. Il en est de même du crésylol, du thymol, etc. Le phénomène est donc général. (Baumann.)

§ 224. — Pyrogallol.

$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = C^6H^6O^3$$

Synonymie : Acide pyrogallique.

On prépare, dans les arts, le pyrogallol par la distillation sèche de l'acide gallique :

$$\underbrace{C^7H^6O^5}_{\text{Acide gallique.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{C^6H^6O^3}_{\text{Pyrogallol.}}$$

Digitized by Google

Le pyrogallol est en aiguilles blanches, d'une saveur amère. Il fond à 115° et passe à la distillation à 210°.

Le pyrogallol est un phénol triatomique. Il s'oxyde très-facilement, surtout sous l'influence des alcalis, et devient alors noir. (V. § 23, p. 80.)

L'eau de chaux colore le pyrogallol en pourpre, puis en brun ; le chlorure ferrique y donne une coloration rouge.

On ne connaît pas, jusqu'ici, de phénol d'une atomicité supérieure à trois.

3e FAMILLE. — ACIDES.

§ 225. — ACIDES EN GÉNÉRAL.

Les acides organiques sont les hydrates des radicaux d'acides. (V. § 183, p. 367.) Nous avons déjà vu que, par l'oxydation des alcools, on obtient des acides. Ex. :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Acide acétique.}}$$

Le premier de ces corps renferme le groupement CH^2OH, le second le groupement $CO.OH$, qui est caractéristique pour les acides. L'hydrogène de ce groupement est basique, c'est-à-dire qu'il peut être remplacé par un métal. Le corps qui résulte de cette substitution est un sel. $C^2H^3O.ONa$ est l'acétate de sodium. L'acide acétique, ne renfermant qu'un groupement $CO.OH$, est monobasique ; il est aussi monoatomique, car il ne renferme qu'un seul oxhydryle. L'acétate d'un métal diatomique a pour formule $(C^2H^3O^2)^2M''$.

Par l'oxydation d'un alcool diatomique, le glycol ordinaire par exemple, $\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$, on obtient deux espèces d'aci-

Digitized by Google

des. L'un a pour formule $\left|\begin{matrix}CH^2.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$. Cet acide est l'acide glycolique. Il est diatomique, car il renferme deux oxhydryles, et monobasique, car il ne renferme qu'une fois le groupement CO. OH. L'autre a pour formule $\left|\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$. C'est l'acide oxalique. Cet acide est encore diatomique, mais il est aussi bibasique, il renferme en effet deux fois le groupement CO. OH, dont l'hydrogène est basique.

On pourra avoir trois espèces d'acides triatomiques : un acide monobasique, un acide bibasique et un acide tribasique ; quatre espèces d'acides tétratomiques, et ainsi de suite.

Nous allons successivement étudier ces différentes classes d'acides.

§ 226. — Acides monoatomiques.

La classe des acides monoatomiques se divise en séries homologues correspondantes à celles des alcools monoatomiques. On trouvera plus loin la liste des principaux acides que renferme chacune de ces séries. Les séries des acides gras et aromatiques saturés sont de beaucoup les plus importantes et offrent entre elles de grandes relations. Nous allons étudier ces deux séries d'une façon générale et nous consacrerons, à la fin de ce paragraphe, quelques lignes aux séries oléique et cinnamique. Les séries $C^nH^{2n-4}O^2$ et $C^nH^{2n-6}O^2$ ne renferment qu'un petit nombre de termes encore mal étudiés. Nous ne nous y arrêterons pas.

a. Préparation. — On obtient ces acides :

1° *En oxydant les alcools correspondants.* On emploie ce procédé pour la préparation des acides acétique et valérique. Les acides sont *normaux* ou *non normaux,* suivant qu'ils dérivent des alcools normaux ou des alcools non normaux.

2° *En oxydant les aldéhydes* (V. *Aldéhydes*).

3° *En oxydant les carbures des séries* C^nH^{2n+2} et C^nH^{2n}.

Ainsi, en traitant l'éthylène par l'acide chromique, on obtient de l'acide acétique (Berthelot) :

$$\underbrace{C^2H^4}_{\text{Éthylène.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^2H^3O.OH.}_{\text{Acide acétique.}}$$

Digitized by Google

4° *Lorsqu'on traite par l'anhydride carbonique une combinaison d'un radical d'alcool avec le potassium, on obtient un acide correspondant à l'homologue supérieur de l'alcool dont on est parti :*

$$\underbrace{C^2H^5.K}_{\text{Potassium-éthyle.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} = \underbrace{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CO.OK \end{matrix}}_{\text{Propionate de potassium.}}$$

Par l'action du sodium et de l'anhydride carbonique sur la benzine monobromée, Kékulé a obtenu l'acide benzoïque. Ce procédé ne diffère pas au fond du précédent.

5° *Le cyanure d'un radical d'alcool, traité par la potasse et l'eau donne également l'acide correspondant à l'homologue supérieur de l'alcool dont on est parti :*

$$\underbrace{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CAz \end{matrix}}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + \underbrace{\begin{matrix} H \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{matrix} K \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} O}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CO.OK \end{matrix}}_{\text{Propionate de potassium.}}$$

C'est ainsi qu'on prépare le plus aisément l'acide propionique. Ce procédé de préparation des acides nous permet de nous rendre compte de l'action de l'eau et de la potasse sur l'acide prussique, qui est du cyanure d'hydrogène.

$$\underbrace{\begin{matrix} H \\ | \\ CAz \end{matrix}}_{\text{Acide prussique.}} + \underbrace{\begin{matrix} H \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{matrix} K \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} O}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{\begin{matrix} H \\ CO.OK \end{matrix}}_{\text{Formiate de potassium.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}.$$

[Il me reste à parler de quelques procédés de préparation moins généraux.

a) En traitant par la potasse certains corps susceptibles de s'y combiner directement, on a obtenu des acides. Or

Digitized by Google

connaît deux exemples de ce mode de formation : 1° L'oxyde de carbone, sous l'influence de la potasse, se transforme en formiate de potassium d'après la formule :

$$\underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{\overset{H}{\overset{|}{CO}}.OK}_{\text{Formiate de potassium.}}$$

Nous avons déjà plusieurs fois eu l'occasion de remarquer que l'hydrogène se comportait comme un radical d'alcool. Si nous remplaçons dans l'équation précédente l'hydrate de potasse KOH par l'éthylate de potassium $KO.C^2H^5$, nous obtiendrons du propionate de potassium. Berthelot a en effet obtenu ainsi l'acide propionique. Ce procédé serait général si les alcools potassés ne renfermaient pas toujours un peu de potasse qui absorbe l'oxyde de carbone pour former du formiate de potassium. 2° Le camphre et la potasse se combinent directement pour former du campholate de potassium, lorsqu'on chauffe le mélange vers 400° :

$$\underbrace{C^{10}H^{16}O}_{\text{Camphre.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{C^{10}H^{17}O.OK.}_{\text{Campholate de potassium.}}$$

b) Frankland et Duppa sont arrivés à passer des termes inférieurs de la série formique à des termes plus élevés. Pour cela, ils traitent l'acétate d'éthyle par le sodium et obtiennent du sodacétate d'éthyle:

$$\underbrace{2\left(\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}\right)}_{\text{Acétate d'éthyle.}} + \underbrace{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}}_{\text{Sodium.}} = \underbrace{2H}_{\text{Hydrogène.}} + \underbrace{2\left(\begin{matrix}CH^2Na\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}\right)}_{\text{Sodacétate d'éthyle.}}$$

Le sodacétate d'éthyle, traité par l'iodure d'éthyle, donne

Digitized by Google

du butyrate d'éthyle, qu'il suffit de saponifier pour obtenir l'acide butyrique :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^2Na\\CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Sodacétate d'éthyle.}} + \underbrace{I.C^2H^5}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{INa}_{\text{Iodure de sodium.}} + \underbrace{\begin{matrix}CH^2(C^2H^5)\\CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Butyrate d'éthyle.}} = C^4H^7O.OC^2H^5$$

c) Dans la série aromatique, on obtient des acides en chauffant le sel de potassium d'un acide sulfoconjugué avec du formiate de potassium (Meyer) :

$$\underbrace{C^6H^5.SO^3K}_{\text{Phénylsulfite de potassium.}} + \underbrace{CHO.OK}_{\text{Formiate de potassium.}} = \underbrace{SO^3KH}_{\text{Sulfite acide de potassium.}} + \underbrace{C^6H^5CO.OK}_{\text{Benzoate de potassium.}}$$

Il est probable qu'on obtiendra de même de l'acide propionique en chauffant l'éthylsulfite de potassium avec du formiate de potassium.]

b. Propriétés. — Les acides des séries grasses et aromatiques donnent naissance, sous l'influence des réactifs, à un certain nombre de corps dont il me reste à parler. Je ne ferai que mentionner la formation de ceux de ces corps dont l'étude sera faite ailleurs.

A. Dérivés des acides dans lesquels le radical de l'acide reste intact. 1° *Chlorures de radicaux d'acides.* — Nous avons vu que, lorsqu'on traite les alcools par un chlorure de phosphore, on obtient un chlorure de radical d'alcool. *Lorsqu'on traite un acide par le perchlorure, l'oxychlorure ou le trichlorure de phosphore, on obtient de même un chlorure de radical d'acide.* Ex. :

$$\underbrace{3\,C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{PhOCl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} = \underbrace{PhO(OH)^3}_{\text{Acide phosphorique.}} + \underbrace{3\,C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}$$

On obtient aussi, de la même manière, des bromures et des iodures de radicaux d'acides.

a) Les chlorures de radicaux d'acides, traités par l'eau,

Digitized by Google

donnent de l'acide chlorhydrique et régénèrent l'acide dont ils dérivent. Ex. :

$$\underbrace{C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}}$$

b) Traités par un alcool, les chlorures de radicaux d'acides donnent naissance à un éther. La réaction est analogue à la précédente.

$$\underbrace{C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5}_{\text{Acétate d'éthyle.}}$$

c) L'ammoniaque agit sur les chlorures de radicaux d'acides en donnant naissance à des amides. (V. *Amides*.)

2° *Anhydrides. — On obtient les anhydrides d'acides, en distillant le sel de potassium de l'acide avec le chlorure du radical de l'acide :*

$$\underbrace{C^2H^3O.OK}_{\text{Acétate de potassium.}} + \underbrace{C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{C^2H^3O—O—C^2H^3O}_{\text{Anhydride acétique.}}$$

En traitant de même le sel de potassium d'un acide par le chlorure du radical d'un autre acide, on obtient un anhydride mixte :

$$\underbrace{C^2H^3O.OK}_{\text{Acétate de potassium.}} + \underbrace{C^3H^5O.Cl}_{\text{Chlorure de propionyle.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{\begin{matrix} C^2H^3O \diagdown \\ C^3H^5O \diagup \end{matrix} O}_{\text{Anhydride acéto-propionique.}}$$

a) L'eau dédouble les anhydrides en deux molécules d'acide :

$$\underbrace{\begin{matrix} C^2H^3O \diagdown \\ C^2H^3O \diagup \end{matrix} O}_{\text{Anhydride acétique.}} + \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\ C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}}$$

Digitized by Google

b) L'ammoniaque dédouble les anhydrides en une amide et en un sel ammoniacal. (V. *Amides*.)

3° *Aldéhydes ou hydrures de radicaux d'acides.* — *Lorsqu'on distille un mélange du sel de calcium d'un acide avec du formiate de calcium, on obtient une aldéhyde.* Ex. :

$$\underbrace{\left(\begin{array}{c}C^2H^3\\|\\CO.O\end{array}\right)^2Ca}_{\text{Acétate de calcium.}} + \underbrace{\left(\begin{array}{c}H\\|\\CO.O\end{array}\right)^2Ca}_{\text{Formiate de calcium.}} = \underbrace{2\,(CO^3Ca)}_{\text{Carbonate de calcium.}} + \underbrace{2\,\begin{array}{c}CH^3\\|\\CO.H\end{array}}_{\text{Aldéhyde.}}$$

4° *Acétones.* — *Si au lieu de distiller l'acétate de calcium avec du formiate, on le distille seul, on obtient de l'acétone.* Cette réaction est analogue à la précédente, comme la formule suivante le fait comprendre:

$$\underbrace{\left(\begin{array}{c}CH^3\\|\\CO.O\end{array}\right)^2Ca}_{\text{Acétate de calcium.}} + \underbrace{\left(\begin{array}{c}CH^3\\|\\CO.O\end{array}\right)^2Ca}_{\text{Acétate de calcium.}} = \underbrace{2\,(CO^3Ca)}_{\text{Carbonate de calcium.}} + \underbrace{2\,\begin{array}{c}CH^3\\|\\CO\\|\\CH^3.\end{array}}_{\text{Acétone.}}$$

L'acétate de calcium est du formiate de calcium dans lequel l'hydrogène a été remplacé par le radical CH^3 ; de même l'acétone est une aldéhyde dans laquelle l'hydrogène combiné au radical acétyle a été remplacé par le même radical CH^3.

B. Dérivés des acides dans lesquels le radical a été modifié par substitution. — *Lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome sur les acides, on obtient des acides nouveaux dans lesquels l'hydrogène du radical a été remplacé plus ou moins complétement par le chlore ou le brome.*

La substitution s'opère tantôt à froid, tantôt à chaud, tantôt elle exige l'influence des rayons directs du soleil.

On connaît un acide monochloracétique. . $C^2H^2ClO.OH$
— un acide dichloracétique . . . $C^2HCl^2O.OH$
— enfin un acide trichloracétique $C^2Cl^3O.OH$

dont le chloral $C^2Cl^3O.H$ est l'aldéhyde. (V. *Chloral*.)

Digitized by Google

On connaît de même des acides butyriques monochloré, monobromé, dibromé, etc.

a) Les acides monochlorés, soumis à l'action de l'oxyde d'argent et de l'eau, se transforment en acides à 3 atomes d'oxygène. (V. *Acides diatomiques et monobasiques.*)

b) Soumis à l'action de l'ammoniaque, ils se transforment en une amine-acide. (V. *Amines.*)

C. Dérivés dans lesquels le radical de l'acide ne subsiste plus. — Lorsqu'on chauffe fortement ces acides avec une base en excès, on obtient un carbure qui n'est autre que l'hydrure du radical de l'alcool inférieur. (V. § 184, p. 371.)

Telles sont les principales propriétés chimiques des acides des séries grasses et aromatiques. Les propriétés physiques de ces acides varient graduellement au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série. La série des acides gras saturés dans laquelle un grand nombre de termes sont connus, est surtout propre à faire ressortir ce fait. Il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau de la page 482 pour voir : 1° que le point d'ébullition augmente de 16°—20° environ, en passant d'un acide à son homologue supérieur (les derniers acides sont décomposés avant d'entrer en ébullition ; les dix premiers peuvent facilement être distillés) ; 2° que la solubilité de ces acides dans l'eau diminue au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série. Il en est de même de leur solubilité dans l'alcool ; 3° que, sauf quelques exceptions parmi les premiers termes de la série, le point de fusion va toujours en augmentant. Enfin, la fluidité de ces acides, très-grande pour les premiers termes, diminue rapidement pour les termes qui suivent.

On divise souvent les acides de la série grasse saturée en acides gras volatils et en acides gras fixes.

Jusqu'à l'acide caprique inclusivement, les acides gras se volatilisent avec la vapeur d'eau, parce qu'à la température de 100°, leur tension de vapeur est déjà sensible. Les acides supérieurs à l'acide caprique ne passent plus sensiblement à la distillation avec la vapeur d'eau. Pourtant cette distinction n'est pas absolue.

Séries $CH^{2n-2}O^2$ **et** $C^nH^{2n-10}O^2$ **(oléique et cinnamique.)** La série cinnamique est à la série benzoïque ce que la série oléique est à la série acétique.

Propriétés. — 1° Les acides de ces deux séries soumis à l'action de l'hydrogène naissant, fixent deux atomes d'hy-

Digitized by Google

t se transforment en acides des séries grasse ou
saturées.

$$\underbrace{H^{3}O.OH}_{\text{acrylique.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^{3}H^{5}O.OH}_{\text{Acide propionique.}}$$

galement arrivé à transformer l'acide cinna-
O^{2} en un homologue supérieur $C^{9}H^{10}O^{2}$ de l'acide

à l'influence de la potasse en fusion, ces
nsforment en acétate de potassium et en un
de la série acétique ou de la série benzoïque.

$$+ \underbrace{2\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{C^{16}H^{31}O^{2}K.}_{\text{Palmitate de potassium.}} + \underbrace{C^{2}H^{3}O^{2}K.}_{\text{Acétate de potassium.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Hydrogène.}}$$

nnamique se transforme, sous l'influence de la
cétate et en benzoate de potassium.
ION. — En traitant l'acide bromostéarique par
argent, on a obtenu l'acide oléique.

$$H + \underbrace{Ag^{2}O}_{\text{Oxyde d'argent.}} = \underbrace{2\,AgBr}_{\text{Bromure d'argent.}} + \underbrace{H^{2}O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2\,C^{18}H^{33}O.OH.}_{\text{Acide oléique.}}$$

que obtenu ainsi est un isomère du véritable

n'a pas été généralisé.]

Digitized by Google

LISTE DES PRINCIPAUX ACIDES MONOATOMIQUES.

Série $C^nH^{2n}O^2$. (Série acétique.)

TERMES.	ACIDES.	POINT d'ébullition.	SOLUBILITÉ dans 100 parties d'eau.	POINT de fusion.	
1	Formique	100°	∞ (1)	— 1°	
2	Acétique	119°	∞	+ 17°	
3	Propionique	140°	∞	»	Cristallise à une température très-basse.
4	Butyrique	160°	»	— 20°?	N'est plus soluble en toutes proportions dans l'eau. Sa solubilité n'a pas été déterminée.
5	Valérique	175°	4	»	
6	Caproïque	198°	1	— 9°	
7	Œnanthylique	212°	»	»	Se forme dans l'oxydation de l'huile de ricin par l'acide azotique. A une odeur de punaises.
8	Caprylique	236°	0,25	+ 12°	
9	Pelargonique	260°	»	»	Existe dans l'huile volatile de pelargonium roseum.
10	Caprique	270°?	0,1	+ 30°	
12	Laurique	»	Ins. (2)	+ 42°	Existe dans les baies de laurier, le beurre de coco, le blanc de baleine.
14	Myristique	»	Id.	+ 53°	Existe dans le beurre de muscade, le blanc de baleine, le beurre de vache.
15	Bénique	»	Id.	»	Se trouve dans l'huile de Ben.
16	Palmitique	»	Id.	+ 62°	Existe dans l'organisme animal et dans l'huile de palme, d'où son nom.
17	Margarique	»	Id.	+ 60°?	Celui des graisses ne serait qu'un mélange d'acide palmitique et d'acide stéarique. (Heintz.)
18	Stéarique	»	Id.	+ 69°,2	
20	Arachidique	»	Id.	»	Existe dans l'huile d'arachide.
	Butinique	»	Id.	»	Acide découvert par Heintz dans le beurre. Il aurait la même composition que l'acide arachidique. Il est très-imparfaitement étudié.
22	Bénique	»	Id.	»	Deuxième acide trouvé dans l'huile de Ben. On le nomme souvent beno-stéarique, pour le distinguer du premier.
25	Hyénique	»	Id.	+ 77°	Trouvé dans les glandes anales de la hyène. Paraît exister dans toutes les parties graisseuses de cet animal.
27	Cérotique	»	Id.	+ 78°	Existe dans la cire d'abeilles.
30	Méliss ique	»	Id.	+ 88°	S'obtient en fondant l'alcool correspondant (alcool méliss ique) avec de la chaux sodée. N'a pas été rencontré dans la nature.

Digitized by Google

Série $C^nH^{2n-2}O^2$. (Série acrylique ou oléique.)

3	Acrylique	140°	∞	»	N'existe pas dans la nature. S'obtient par oxydation de l'acroléine. (V. § 201, p. 424.)
4	Crotonique	182°	»	— 5°	S'extrait par saponification de l'huile de croton-tiglium.
5	Angélique	190°	P. s. (3)	45°	Existe dans la racine d'angélique. L'essence de camomille romaine chauffée avec de la potasse donne de l'acide angélique. Elle renferme probablement l'aldéhyde angélique.
6	Pyrotérébique	200°	4	»	
10	Campholique	250°	Ins.	80°	N'existe pas dans la nature. Constitution inconnue, probablement différente de celle des autres acides de la série. En effet, fondu avec de la potasse, il ne se dédouble pas en deux acides de la série $C^nH^{2n}O^2$ (V. § 226, p. 481).
16	Hypogéique	»	Ins.	35°	Ces deux acides sont deux isomères. Le premier se trouve à l'état de glycéride dans l'huile d'arachide; le second a été retiré par saponification de l'huile de cachalot.
	Physétoléique	»	Ins.	30°	
18	Oléique	»	Ins.	10°	

Série $C^nH^{2n-4}O^2$.

6	Sorbique	225°	Sol.	134°,5	
10	Camphique	»	»	»	Obtenu en même temps que l'acide campholique par l'action de la potasse sur le camphre.
16	Linoléique F.	»	»	»	Paraît exister dans l'huile de lin et les huiles siccatives.

Série $C^nH^{2n-6}O^2$.

7	Benzoléique ou hydrobenzoïque.	»	»	»	Obtenu par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide benzoïque.

Série $C^nH^{2n-8}O^2$. (Série benzoïque.)

7	Benzoïque	145°	0,5	120°	
8	Toluique	»	»	»	
10	Cuminique	»	»	»	L'aldéhyde correspondant à l'acide cuminique, le cuminal, existe dans l'essence de cumin.

Série $C^nH^{2n-10}O^2$. (Série cinnamique.)

9	Cinnamique	293°	P. s.	136°	Préexiste dans le styrax liquide, dans les baumes du Pérou et de Tolu. L'essence de cannelle est de l'aldéhyde cinnamique. La potasse dédouble l'acide cinnamique en acide benzoïque et en acide acétique. L'acide cinnamique introduit dans l'organisme semble éprouver ce dédoublement; en effet, il s'y transforme, comme l'acide benzoïque, en acide hippurique.
20	Pimarique	»	»	»	Cet acide se trouve dans les résines.

(1) ∞ veut dire : en toutes proportions. — (2) Ins. veut dire : insoluble. — (3) P. s. veut dire : peu soluble.

Digitized by Google

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ACIDES.

§ 227. — Acide formique.

CHO.OH.

a. État naturel. — L'acide formique existe dans l'organisme animal soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison avec les bases. Les fourmis rouges, certains insectes, les chenilles processionnaires sécrétent de l'acide formique ; chez l'homme, on a trouvé cet acide dans le sang, la sueur, les urines, le suc musculaire, la rate, le pancréas, le thymus, le cerveau.

L'acide formique se trouve aussi dans l'organisme végétal, notamment dans les orties, dont il constitue le liquide irritant, dans les tamarins, le fruit de la saponaire, etc. Enfin, il s'en forme dans l'oxydation lente de la térébenthine. L'acidité de l'essence de térébenthine du commerce est due à l'acide formique.

b. Modes de production. — Nous connaissons déjà les procédés généraux de préparation de l'acide formique (V. § 226). On trouve encore ce corps parmi les produits d'oxydation d'un grand nombre de substances organiques, matières albuminoïdes, corps gras neutres, acides gras, matières amylacées et sucrées, etc. Enfin, la décomposition par les acides de la matière colorante du sang et d'un corps mal connu qui se rencontre souvent dans les urines, donne naissance à de l'acide formique.

c. Préparation. — On prépare ordinairement l'acide formique en distillant un mélange d'acide oxalique et de glycérine aqueuse. L'acide oxalique se décompose en acide formique, qui passe à la distillation, et en anhydride carbonique, sans que la glycérine s'altère :

$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}}.$$

L'acide formique ainsi obtenu est très-aqueux. Pour l'obtenir exempt d'eau, on traite l'acide aqueux par l'oxyde de

Digitized by Google

plomb. Le formiate de plomb obtenu est desséché et introduit dans un tube de verre qu'on met en communication avec un récipient refroidi. On chauffe le tube de verre au bain de sable en même temps qu'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré bien sec. Il se forme du sulfure de plomb et l'acide formique vient se condenser dans le récipient.

d. Propriétés. — L'acide formique est un liquide incolore, d'une odeur piquante, analogue à celle de l'acide acétique. Il bout à 100°, cristallise à + 1°. Sa vapeur est combustible. Il est très-corrosif ; déposé sur la peau, il y détermine une ampoule.

C'est un acide monobasique. Les formiates sont presque tous solubles. Les formiates de plomb, d'argent et de mercuricum sont peu solubles.

e. Caractères. — On peut reconnaître l'acide formique libre ou combiné aux bases, aux caractères suivants :

1° L'*acide formique a une odeur piquante ;* lorsqu'on a affaire à un formiate, on perçoit cet odeur en traitant le sel par de l'acide sulfurique, qui met l'acide formique en liberté.

2° *Les corps déshydratants, tels que l'acide sulfurique, décomposent l'acide formique en eau et en oxyde de carbone.*

$$\underbrace{CHO.OH}_{\text{Acide formique.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{CO.}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

Pour faire l'essai, il suffit de chauffer de l'acide formique ou un formiate, dans un tube de verre, avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ; on obtient un abondant dégagement d'oxyde de carbone.

3°. Les corps oxydants décomposent facilement l'acide formique en anhydride carbonique et en eau.

$$\underbrace{2\,CHO.OH}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{2\,O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

L'acide formique a même une telle tendance à s'oxyder, qu'il se comporte comme un corps réducteur. *Il réduit à l'ébullition l'azotate d'argent et transforme le sublimé corrosif en calomel, qui se précipite.*

Digitized by Google

4° *Sous l'influence des bases énergiques, l'acide formique se transforme en acide oxalique en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.*

$$\underbrace{\begin{matrix}CHO.OH\\CHO.OH\end{matrix}}_{\substack{\text{Acide formique.}\\(2\text{ mol.})}} + \underbrace{\begin{matrix}KOH\\KOH\end{matrix}}_{\substack{\text{Potasse.}\\(2\text{ mol.})}} = \underbrace{\begin{matrix}CO.OK\\|\\CO.OK\end{matrix}}_{\substack{\text{Oxalate}\\\text{de potassium.}}} + \underbrace{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}}_{\text{Hydrogène.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

5° *Enfin, en traitant de l'acide formique par un peu d'alcool et d'acide sulfurique, on obtient, en chauffant le mélange, un éther, le formiate d'éthyle, qui possède l'odeur du rhum.*

f. Physiologie. — 1° Origine. — En songeant aux réactions complexes qui se passent dans l'organisme, au nombre de corps qui, d'une manière ou de l'autre, peuvent donner naissance à de l'acide formique, on comprend combien il est difficile, pour ne pas dire impossible, de fixer, d'une manière précise, l'origine de cet acide dans l'économie. Ce que nous avons à dire de l'origine de l'acide formique s'applique à celle des autres acides gras volatils.

D'après les modes de production des acides gras volatils de la série $C^nH^{2n}O^2$ en général et de l'acide formique en particulier, on peut assigner à ces acides deux origines possibles.

1° Ces acides peuvent provenir de l'oxydation soit des matières albuminoïdes, soit des corps gras neutres et des acides gras plus élevés dans la série. Nous avons vu, en effet, que l'acide formique est l'un des produits de l'oxydation des corps que nous venons de citer.

2° Ces acides peuvent être des produits de fermentations. En effet, le glucose peut, par fermentation, donner naissance à de l'acide butyrique et même aux acides propionique et acétique. Klinger a remarqué que l'acide formique se trouve parmi les produits de certaines fermentations, notamment de la fermentation de l'urine des diabétiques. Il est donc possible que les acides gras soient, en partie du moins, le produit de fermentations. Nous savons, en effet, quel rôle important jouent les fermentations dans l'économie.

Enfin, il est intéressant de remarquer, avec Gorup-Besanez, que, à l'exception de la sueur, c'est surtout dans les liquides où se trouve en même temps la leucine, qui se dédouble très-facilement en ammoniaque et en acides gras

Digitized by Google

volatils (V. *Leucine*), que l'on rencontre l'acide formique et d'autres acides de la série.

2° ÉTAT. — L'acide formique est évidemment en solution dans les liquides où il a été trouvé. Sa solubilité et celle de tous ses sels dans l'eau ne laisse aucun doute à ce sujet. Dans le dard des insectes, l'acide formique se trouve à l'état de liberté ; dans les liquides alcalins, il est évidemment combiné aux bases, mais on ignore si dans la sueur, qui est acide, l'acide formique se trouve à l'état de liberté.

3° ÉLIMINATION. — L'acide formique est très-facilement oxydé, comme nous l'avons vu. On comprend donc aisément qu'il soit brûlé dans l'organisme. De plus, on trouve de petites quantités de cet acide dans la sueur et dans l'urine. Une partie en est donc éliminée en nature de l'économie.

§ 228. — Acide acétique.

$C^4H^3O.OH$.

a. État naturel ; emploi en médecine. — On trouve l'acide acétique soit libre, soit combiné aux bases, mais toujours en petite quantité, dans la sueur, le suc musculaire, la rate, etc., c'est-à-dire dans les liquides et dans les organes où se trouve aussi l'acide formique.

Dans les troubles de la digestion, le contenu de l'estomac (vomissements) renferme souvent de l'acide acétique ; cet acide provient de la fermentation des matières sucrées ou amylacées introduites dans le tube digestif par l'alimentation. C'est surtout chez les petits enfants que les matières vomies renferment souvent de l'acide acétique en même temps que de l'acide lactique.

Cet acide se rencontre également dans l'organisme végétal.

L'acide acétique concentré est quelquefois employé comme caustique. En pharmacie, les vinaigres, dont l'acidité est due à l'acide acétique, servent à dissoudre des principes médicamenteux. Les *vinaigres médicinaux* se préparent par macération.

b. Préparation. — Nous avons vu (§ 216, p. 460) que, parmi les produits de la distillation du bois, se trouve de l'acide acétique. Pour extraire l'acide acétique de ces pro-

Digitized by Google

duits, on commence par les soumettre à la distillation ; ce qui distille d'abord est en majeure partie de l'alcool méthylique. Les produits qui passent ensuite renferment de fortes proportions d'acide acétique. On neutralise les liqueurs acides par du carbonate de sodium et l'on chauffe, vers 300°, l'acétate de sodium formé. En *frittant* ainsi l'acétate de sodium, on carbonise les matières bitumineuses qui souillent ce sel. On dissout la masse dans l'eau et l'on fait cristalliser l'acétate de sodium. Il suffit de distiller cet acétate, préalablement desséché avec de l'acide sulfurique, pour obtenir de l'acide acétique. (V. *fig.* 55). On le purifie en le distillant sur un peu d'acétate de baryum qui retient, à l'état de sulfate de baryum, des traces d'acide sulfurique entraînées, et on soumet le liquide distillé à la congélation. Les parties liquides au-dessus de 0° sont rejetées.

Les vinaigres s'obtiennent par la fermentation acétique du vin.

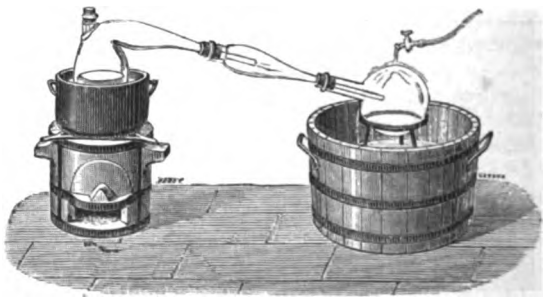


Fig. 55. — Préparation de l'acide acétique.

c. Propriétés. — L'acide acétique est un liquide incolore, d'une odeur piquante. Il est corrosif. Soumis à une température comprise entre 0° et + 4°, il cristallise en grandes lames. Ces cristaux, une fois formés, ne fondent qu'à + 17°. Il bout à 119°. Sa vapeur est inflammable. L'acide acétique se mêle à l'eau avec contraction. Le maximum de contraction a lieu pour un mélange représenté par la formule $C^2H^4O^2 + H^2O$.

L'acide acétique est monobasique et ne peut, par conséquent, donner naissance qu'à une seule espèce de sels.

Digitized by Google

Plusieurs acétates, par exemple l'acétate de potassium, peuvent se combiner avec une molécule d'acide acétique, pour former ce qu'on a appelé des biacétates. L'acide acétique joue, dans ces combinaisons, le même rôle que l'eau de cristallisation dans certains sels. Nous avons vu des faits analogues pour l'alcool et l'éther ordinaires. (V. § 196, p. 404.)

Les acétates sont tous solubles. L'acétate d'argent et l'acétate mercureux sont peu solubles ; celui de molybdène est presque insoluble.

d. Caractères. — 1° *Lorsqu'on ajoute à de l'acide acétique un peu d'acide sulfurique concentré et qu'on chauffe, le mélange noircit en même temps qu'il se dégage de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique.* Dans les mêmes conditions, l'acide formique n'est pas noirci, mais se décompose en oxyde de carbone et en eau.

2° *En solution concentrée, l'acide acétique et les acétates produisent dans l'azotate d'argent un précipité blanc cristallin d'acétate d'argent.* Le précipité est plus soluble à chaud. A l'ébullition, le mélange ne se réduit pas. L'acide formique au contraire réduit l'azotate d'argent.

3° *Lorsqu'on calcine un peu d'acétate de sodium avec de l'acide arsénieux, il se dégage des vapeurs blanches, douées d'une odeur alliacée.* Ces vapeurs sont, en grande partie, formées par de l'oxyde de cacodyle. Si l'on voulait caractériser l'acide acétique libre, on le neutraliserait d'abord par de la potasse et l'on évaporerait à siccité.

Le cacodyle est un radical monoatomique provenant de la combinaison de deux molécules de méthyle monoatomique avec un atome d'arsenic triatomique. Sa formule est $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!As\right)'$. Ce radical a été isolé par Bunzen. A l'état de liberté, la formule de ce corps doit être doublée. L'oxyde de cacodyle a pour formule :

$$[(CH^3)^2As]' — O — [(CH^3)^2As]'.$$

Les acides supérieurs se comportent dans cette réaction comme l'acide acétique ; mais l'acide formique ne donne pas d'oxyde de cacodyle, lorsqu'après l'avoir neutralisé on calcine le sel formé avec de l'acide arsénieux.

4° *En traitant l'acide acétique ou un acétate par un peu d'alcool et quelques gouttes d'acide sulfurique et chauffant le mélange, il se dégage une odeur agréable d'éther acétique.*

Digitized by Google

5° *Les acétates sont colorés en rouge par l'addition d'un peu de perchlorure de fer.* Cette coloration est due à la formation d'acétate ferrique. Lorsqu'on porte à l'ébullition un mélange de chlorure ferrique et d'acétate de sodium, il se produit un précipité d'hydrate ferrique.

Les formiates se comportent vis-à-vis du perchlorure de fer comme les acétates.

§ 229. — Acétates.

On prépare les acétates soit par l'action de l'acide acétique sur les oxydes ou sur les carbonates, soit par double décomposition à l'aide de l'acétate de plomb et du sulfate du métal dont on veut obtenir l'acétate. Il se précipite du sulfate de plomb et l'acétate reste en solution.

Les *acétates de potassium et de sodium* sont employés en médecine comme diurétiques.

L'*acétate d'ammonium* est un stimulant assez actif. On se servait autrefois, sous le nom d'*esprit de Mindererus*, d'un acétate d'ammonium contenant des produits pyrogénés et qu'on obtenait en traitant par l'acide acétique le sel volatil de corne de cerf [carbonate d'ammonium imprégné de produits pyrogénés obtenu par la distillation de la corne de cerf]. (V. § 40, p. 138.)

L'*acétate de cuivre* neutre $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$ (*cristaux de Vénus, verdet cristallisé*) se présente sous forme de gros cristaux d'un vert bleuâtre foncé. Il perd son eau de cristallisation vers 140°. Chauffé vers 300°, l'acétate de cuivre se décompose ; il se dégage de l'acide acétique en même temps que de l'acétone, de l'anhydride carbonique et des gaz combustibles. Le produit rectifié de la distillation de l'acétate de cuivre était employé autrefois en médecine sous le nom de *vinaigre radical*.

L'acétate de cuivre, sert en médecine aux mêmes usages que le sulfate de cuivre ; il est plus actif que ce dernier.

Le *vert-de-gris* ou *verdet de Montpellier* n'est pas un produit défini. Il renferme plusieurs acétates basiques de cuivre, surtout de l'acétate bibasique.

L'acétate bibasique est bleuâtre. Traité par l'eau, il se forme de l'acétate neutre qui se dissout, en même temps

Digitized by Google

qu'il se dépose de l'acétate tribasique insoluble et d'une couleur verte.

On obtient le verdet de Montpellier en abandonnant à l'air des piles de lames de cuivre séparées par des couches de marc de raisin. L'alcool qui imprègne le marc s'oxyde à l'air et se transforme en acide acétique. Le cuivre s'oxyde également; il se forme de l'oxyde de cuivre qui se combine avec l'acide acétique.

Le verdet, quoique n'étant pas entièrement soluble, est employé à l'extérieur comme escharotique.

Le *vert de Schweinfurt*, qu'on emploie dans l'industrie comme matière colorante et qui a souvent donné lieu à des empoisonnements, est une combinaison d'acétate de cuivre et d'arsénite de cuivre.

L'acétate neutre de plomb $(C^2H^3O^2)^2 Pb + 3H^2O$, aussi désigné sous le nom de *sucre de Saturne*, s'obtient en traitant la litharge ou le massicot par l'acide acétique en léger excès. Il est soluble dans l'eau ; sa saveur est à la fois douce et astringente ; il dissout l'oxyde de plomb en produisant des acétates basiques. La solution d'oxyde de plomb dans l'acétate de plomb est employée en médecine sous le nom d'*extrait de Saturne*. Ce produit est constitué en grande partie par de l'acétate tribasique de plomb. On connaît encore d'autres acétates basiques de plomb ; les plus importants sont l'acétate bibasique et l'acétate sesquibasique. (Tétracétate triplombique.)

Lorsqu'on verse l'extrait de Saturne, encore désigné sous le nom de *sous-acétate de plomb*, dans de l'eau de puits, qui renferme toujours de l'anhydride carbonique, des sulfates et des carbonates, il se forme un abondant précipité blanc composé de sulfate et de carbonate de plomb. Cette liqueur constitue l'*eau blanche* ou *eau de Goulard*. On emploie en médecine l'extrait de saturne comme astringent et résolutif.

L'acétate neutre se distingue aisément du sous-acétate de plomb. En effet: 1° *Le premier de ces sels a une réaction légèrement acide ; le second ramène au bleu le papier de tournesol rougi.* 2° *Une solution de gomme précipite le sous-acétate de plomb et ne précipite pas l'acétate neutre.* 3° *L'anhydride carbonique précipite aussi, exclusivement, le sous-acétate de plomb.*

Digitized by Google

§ 230. — Vinaigres.

Les vinaigres servent en pharmacie à dissoudre diverses substances médicamenteuses, notamment le camphre, des essences, des résines. On doit employer exclusivement en pharmacie des vinaigres obtenus par la fermentation du vin. L'industrie prépare encore des vinaigres par la fermentation de l'eau-de-vie, de la bière, du cidre, etc., et en étendant d'eau l'acide acétique obtenu par la distillation du bois.

Il est facile de reconnaître les vinaigres de vin, en ce qu'ils renferment les mêmes substances que le vin, notamment des chlorures, des sulfates, des matières colorantes, de la crème de tartre.

On falsifie les vinaigres en augmentant leur acidité par l'addition d'acides minéraux, sulfurique, chlorhydrique, azotique.

Pour constater la présence de l'acide sulfurique dans un vinaigre, il ne suffit pas de constater que ce vinaigre donne avec le chlorure de baryum un précipité de sulfate de baryum, car on sait que les vins, et par conséquent les vinaigres, renferment des sulfates. Il faut séparer l'acide sulfurique libre de l'acide sulfurique combiné. Pour cela, on évapore un peu de vinaigre, on traite le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout l'acide sulfurique libre et laisse les sulfates (V. § 36, p. 130). On évapore ensuite l'alcool éthéré. On reprend le résidu par un peu d'eau et, après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide azotique, on le traite par le chlorure de baryum, comme il a été dit au § 36.

L'acide chlorhydrique ne saurait, pas plus que l'acide sulfurique, être reconnu en opérant directement sur le vinaigre, qui renferme toujours des chlorures. Il faut distiller une certaine quantité de vinaigre sans pousser la distillation jusqu'à siccité et démontrer, par les moyens ordinaires, la présence de l'acide chlorhydrique dans les produits de la distillation.

Quant à l'acide azotique, on reconnaît sa présence à la décoloration de la solution d'indigo dans l'acide sulfurique. Il vaut également mieux opérer sur le liquide distillé pour ne pas être gêné par la matière colorante du vinaigre.

Digitized by Google

§ 231. — Acide propionique.

$C^3H^5O.OH$.

L'existence de l'acide propionique dans l'organisme animal, quoique probable, n'est pas démontrée. Quelques auteurs prétendent l'avoir trouvé dans la sueur, le suc gastrique, la bile.

On prépare l'acide propionique en chauffant le cyanure d'éthyle avec de la potasse. (V. § 226, p. 475.)

C'est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur rappelant à la fois celle de l'acide acétique et celle de l'acide butyrique. Il bout à 140°. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau. Le chlorure de calcium le sépare de sa solution aqueuse. Les propionates ressemblent beaucoup aux acétates.

§ 232. — Acide butyrique.

$C^4H^7O.OH$

a. État naturel. — L'acide butyrique a d'abord été découvert dans le beurre, où il se trouve combiné à la glycérine. Il existe en notables proportions dans la sueur, le gros intestin, les fèces ; on l'a aussi trouvé dans le sang (?), les urines (rarement), le suc musculaire, la rate, le contenu de l'estomac (dans les troubles de la digestion).

Cet acide existe également dans l'économie végétale. Le fruit du caroubier, le suc laiteux de l'arbre de la vache, le fruit de la saponaire et celui du tamarinier en renferment.

b. Préparation. — On prépare l'acide butyrique, en abandonnant à la fermentation du glucose en solution ou même de l'empois d'amidon avec du fromage pourri. On ajoute à la masse de la craie pulvérisée, pour saturer l'acide au fur et à mesure de sa formation. Au bout d'un certain temps, le tout se prend en une masse de lactate de calcium. La fermentation continuant, la masse redevient liquide, par suite de la formation de butyrate de calcium. On traite le butyrate de calcium formé par du carbonate de sodium ; il

Digitized by Google

se précipite du carbonate de calcium, et du butyrate de sodium reste en solution. On filtre, on évapore le butyrate avec de l'acide sulfurique. L'acide butyrique passe à la distillation.

La fermentation butyrique suit, comme on le voit, la fermentation lactique. La production d'acide butyrique a lieu d'après la formule :

$$\underbrace{2\,(C^3H^6O^3)}_{\text{Acide lactique.}} = \underbrace{C^4H^8O^2}_{\text{Acide butyrique.}} + \underbrace{2\,CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{2\,H^2}_{\text{Hydrogène.}}.$$

c. Propriétés. — L'acide butyrique est un liquide incolore, d'une odeur de beurre rance. Il est soluble dans l'eau, mais moins que l'acide propionique. Les sels avides d'eau, comme le chlorure de calcium, le séparent de sa dissolution dans l'eau. L'acide butyrique vient alors surnager.

Il forme avec les bases des butyrates, généralement solubles dans l'eau. Le butyrate de calcium, plus soluble à froid qu'à chaud, se prend en masse lorsqu'on porte à l'ébullition sa solution saturée à froid. Lorsqu'on projette de petits fragments de butyrate de baryum sur l'eau, ceux-ci se mettent à tournoyer comme de petits morceaux de camphre. (V. *Camphre*.)

d. Caractères. — *Chauffé avec de l'alcool et quelques gouttes d'acide sulfurique, l'acide butyrique répand l'odeur d'ananas.* Il se forme en effet, dans ces conditions, du butyrate d'éthyle, connu en parfumerie sous le nom d'essence d'ananas, dont il possède l'odeur.

§ 233. — Acide valérique.

$C^4H^9O.OH$

a. État naturel. — Chevreul a, le premier, trouvé cet acide dans la graisse du dauphin et l'avait appelé *acide phocénique*. Peut-être provient-il dans cette graisse d'une altération des corps gras. L'acide valérique se trouve dans les excréments. L'urine en renferme, dans certains cas surtout, dans le typhus, la variole, l'atrophie aiguë du foie. Cet acide existe aussi dans la racine de valériane.

Digitized by Google

b. Préparation. — On obtient facilement l'acide valérique en oxydant l'alcool amylique par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique.

c. Propriétés. — L'acide valérique est un liquide oléagineux, d'une odeur forte, rappelant la valériane. Il est moins soluble dans l'eau que l'acide butyrique.

d. Physiologie. — La leucine (V. ce mot) donne facilement naissance à l'acide valérique. C'est probablement à une décomposition de la leucine qu'il faut attribuer la formation de l'acide valérique qu'on trouve dans l'organisme.

§ 234. — Acides caproïque, caprylique, caprique.

Ces acides existent, à l'état de composés glycériques, dans le beurre. L'huile de coco, le fromage de Limbourg en renferment de notables proportions. Leur séparation est si difficile, lorsqu'on ne possède que de petites quantités de ces acides, qu'il est à peu près impossible d'affirmer que ces acides se trouvent tous trois dans l'organisme. On a indiqué leur présence dans les fèces, dans la sueur et dans le sang.

Ils ont tous trois une odeur désagréable, rappelant celle du bouc.

On extrait ces acides par saponification, soit du beurre, soit de l'huile de coco. Pour ce qui concerne leur séparation, voir § 235.

§ 235. — Séparation des acides gras volatils.

La séparation des acides gras volatils est très-difficile, lorsqu'on ne possède que de petites quantités de ces acides. Le plan de ce livre ne me permet pas d'insister sur tous les détails de cette séparation. Ce que j'en dirai fera comprendre la marche générale de cette analyse et aussi l'incertitude qui existe encore sur la présence de plusieurs de ces acides dans l'économie.

Pour constater la présence des acides volatils dans un

Digitized by Google

liquide de l'organisme, on commence par ajouter à ce liquide quelques gouttes d'acide sulfurique, jusqu'à ce que sa réaction soit fortement acide, puis on distille. Si l'on veut faire cette recherche dans des matières solides, on les triture préalablement avec 5 ou 6 fois leur volume d'eau, puis on opère comme ci-dessus. Dans tous les cas il faut éviter de mettre trop d'acide sulfurique, car l'action de cet acide concentré sur certaines substances contenues dans l'organisme, notamment sur l'albumine et sur la matière colorante du sang, a pour résultat la formation de quelques-uns de ces acides. Aussi est-il bon, au lieu de traiter immédiatement par l'acide sulfurique les matières dans lesquelles on recherche les acides volatils, d'y ajouter préalablement 3 ou 4 fois leur volume d'alcool froid, pour précipiter les matières albuminoïdes et la matière colorante du sang, de filtrer et d'évaporer l'alcool après avoir ajouté un peu de carbonate de sodium pour fixer les acides qui pourraient exister à l'état de liberté. Le résidu est repris par l'eau et, alors seulement distillé avec de l'acide sulfurique étendu. Les acides gras volatils passent à la distillation avec l'eau. Vers la fin de l'opération, on ajoute de l'eau au contenu de la cornue et l'on continue la distillation jusqu'à ce que le résidu n'ait plus l'odeur des acides gras.

Le liquide distillé est neutralisé par du carbonate de sodium et évaporé; puis on distille de nouveau le résidu avec de l'acide sulfurique étendu. Cette opération a pour but d'éloigner une partie de l'eau qui se trouve, en grande quantité, dans les produits de la distillation. Les liquides obtenus dans cette seconde opération se séparent ordinairement en deux couches; une couche aqueuse pouvant tenir en dissolution les acides formique, acétique, propionique et butyrique et une couche huileuse surnageant la première. Cette dernière couche peut être formée par un mélange des acides valérique, caproïque, caprylique et caprique. Mais cette séparation est loin d'être complète. On sait, en effet, que l'acide valérique et même les acides supérieurs sont un peu solubles dans l'eau. La couche aqueuse renferme donc de petites quantités de ces acides. Quoi qu'il en soit, on sépare ces deux couches par décantation au moyen d'un entonnoir à robinet, et l'on traite chacune des deux couches de la manière suivante. (Nous supposons que tous les acides qui peuvent se trouver dans l'organisme sont en présence.)

Digitized by Google

1° *Couche aqueuse.* — *a*) On la neutralise par du carbonate de sodium et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. L'acétate de sodium cristallise. On sépare ces cristaux par décantation et on les distille avec de l'acide sulfurique. Le liquide distillé est neutralisé par de la baryte, et l'acétate de baryum formé est purifié par cristallisation, pour servir à caractériser l'acide acétique. On peut aussi purifier l'acétate de sodium et caractériser ce sel. (V. § 228, p. 489.)

b) Les eaux mères renferment encore les acides formique, propionique et butyrique à l'état de sels de sodium. On les distille avec un peu d'acide sulfurique *étendu,* pour ne pas décomposer l'acide formique (V. § 227). Ce qui passe au-dessous de 120° est à peu près exclusivement composé d'eau et d'acide formique, qu'il est facile de caractériser (V. § 227, p. 485). On change alors de récipient et l'on recueille ce qui passe entre 120° et 140°. C'est surtout de l'acide propionique. Enfin l'acide butyrique distille entre 140° et 164° et est également recueilli à part. On neutralise ces deux derniers acides par de la baryte et on purifie les sels de baryum formés, par cristallisation, pour les caractériser comme nous le verrons plus loin.

2° *Couche huileuse.* — On peut séparer l'acide valérique des trois derniers acides, soit par distillation fractionnée, l'acide valérique distillant à 175° et les autres au-dessus de 200°; soit par dissolution dans l'eau, l'acide valérique étant beaucoup plus soluble dans l'eau que les acides caproïque, caprylique et caprique (V. p. 482). Quant à ces trois acides, on les neutralise par de la baryte et on les sépare par la cristallisation fractionnée de leurs sels de baryum. Le caprate de baryum est presque insoluble dans l'eau froide, le caprylate est soluble dans environ 125 parties d'eau froide et le caproate dans environ 12 parties.

Pour caractériser les sels de baryum ainsi obtenus, on dose la quantité de baryum qu'un poids donné de chacun de ces sels renferme. On y arrive aisément en calcinant dans un creuset de platine un poids connu de sel de baryum, traitant le résidu de la calcination (carbonate de baryum) par un peu d'acide chlorhydrique et précipitant le chlorure de baryum formé par l'acide sulfurique. On recueille le sulfate de baryum sur un petit filtre, on le lave, on le calcine dans un creuset de platine et on le pèse. De la quantité de sulfate de baryum, il est aisé de déduire la quantité de baryum.

Digitized by Google

L'acétate de baryum	renferme	53,80 °/₀	de baryum.
Le propionate	—	48,41	—
Le butyrate	—	44,05	—
Le valérate	—	40,41	—
Le caproate	—	37,33	—
Le caprylate	—	32,39	—
Le caprate	—	28,60	—

On peut encore séparer l'acide formique des autres acides, en faisant bouillir le mélange avec de l'oxyde mercurique. L'acide formique est décomposé, en même temps que l'oxyde mercurique est réduit à l'état métallique.

L'acide valérique est assez soluble dans l'eau pour n'être séparé que très-incomplétement de l'acide butyrique. Une bonne méthode pour séparer ces deux acides est la suivante : On divise le mélange des deux acides en deux parties égales. On neutralise l'une d'elles par de la potasse ; on y ajoute ensuite la seconde et l'on distille. L'acide valérique est-il en quantité suffisante pour saturer toute la potasse, il reste dans la cornue du valérate de potassium pur, tandis que le liquide distillé renferme de l'acide butyrique et l'excès d'acide valérique. Lorsque l'acide valérique n'est pas en quantité suffisante pour neutraliser toute la potasse, le liquide distillé est de l'acide butyrique pur. Dans la cornue se trouve un mélange de valérate et de butyrate de potassium. En recommençant l'opération avec la partie impure, on arrive à avoir les deux acides à l'état de pureté.

§ 236. — Acides palmitique et stéarique.

$C^{16}H^{31}O.OH$ et $C^{18}H^{35}O.OH$

a. État naturel. — Ces deux acides se rencontrent, à l'état de combinaisons glycériques, dans toutes les graisses des animaux. Ils se trouvent à l'état de sels de sodium dans le sang, et à l'état de sels de calcium dans les fèces et le gras de cadavre. Ils existent à l'état de liberté dans le pus en décomposition, dans les masses tuberculeuses et, souvent en assez gros cristaux, dans les crachats de la gangrène pulmonaire. Enfin, l'acide stéarique se trouve combiné à l'acide phospho-glycérique dans la lécithine (V. ce mot).

b. Préparation et séparation. — Pour préparer ces acides,

Digitized by Google

on saponifie une graisse par de la potasse. Les acides gras se combinent à la potasse et forment avec elle des sels solubles (savons) qu'on sépare en ajoutant à la solution du chlorure de sodium (V. § 237, p. 501). On recueille le savon et on le traite par l'acide chlorhydrique, qui s'empare de la potasse et met les acides gras en liberté. On recueille ces acides et on les comprime fortement entre des doubles de papier Berzélius, qui s'imbibe de l'acide oléique qui accompagne l'acide palmitique et l'acide stéarique dans la plupart des graisses.

Quant aux acides palmitique et stéarique, on les sépare par la méthode des précipitations fractionnées. Cette séparation est fondée sur le fait suivant : Lorsqu'on traite une solution alcoolique d'un mélange de palmitate et de stéarate de sodium par une solution chaude saturée d'acétate de baryum, il se précipite d'abord du stéarate de baryum, puis un mélange de stéarate et de palmitate de baryum, enfin du palmitate de baryum. On recueille séparément les différents précipités et on constate la pureté des premiers et des derniers, en dosant le baryum que renferme un poids donné de sel.

100 parties de palmitate de baryum renferment. . .	21,17 de baryum.
100 parties de stéarate	19,49 —

Ces précipités ne sont-ils pas purs, on les met en suspension dans l'eau et on les traite par l'acide chlorhydrique. L'acide gras qui se sépare est recueilli et on le traite à nouveau, comme il a été dit plus haut, en rejetant les premiers et les derniers précipités qui renferment les sels des acides gras supérieurs et inférieurs à celui que l'on veut isoler.

La détermination du point de fusion de ces acides permet aussi de constater leur pureté.

Heintz, en opérant par la méthode des précipitations fractionnées, s'est assuré que l'acide margarique $C^{17}H^{34}O^{2}$, qu'on indiquait comme se trouvant dans presque toutes les graisses, n'est qu'un mélange d'acide palmitique et d'acide stéarique, et que cet acide n'existe pas dans les corps gras. L'acide margarique, se trouvant situé dans la série que nous étudions, entre l'acide palmitique et l'acide stéarique, devrait avoir un point de fusion intermédiaire entre les points de fusion de ces deux acides. Il n'en est pas ainsi. L'acide

Digitized by Google

palmitique fond à 62°, l'acide stéarique à 69°,2 et l'acide margarique à 60°. Ce fait s'explique si, comme le prétend Heintz, l'acide margarique est un mélange d'acide palmitique et d'acide stéarique. Les points de fusion de mélanges de ces deux acides ont été déterminés par Heintz et se trouvent consignés dans le tableau ci-joint. On y voit que la plupart de ces mélanges fondent à des températures inférieures à celle à laquelle fond l'acide palmitique.

UN MÉLANGE DE			
Acide palmitique.	Acide stéarique.	Fond à	Se solidifie à
10	90	67°,2	62°,5
20	80	65°,3	60°,3
30	70	62°,9	59°,3
40	60	60°,3	56°,5
50	50	56°,6	55°,0
60	40	56°,8	54°,5
70	30	55°,1	54°,0
80	20	57°,5	53°,8
90	10	60°,1	54°,5

On peut déterminer approximativement, à l'aide de ce tableau, les quantités d'acide palmitique et d'acide stéarique contenues dans un mélange de ces acides, en prenant le point de fusion de ce mélange.

c. Propriétés. — Les acides palmitique et stéarique sont tous deux blancs, gras au toucher, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, l'acide palmitique plus aisément que l'acide stéarique ; l'éther, le chloroforme, l'acide acétique dissolvent également ces deux acides. L'eau les précipite de leurs solutions dans l'alcool et dans l'acide acétique. Les alcalis les dissolvent aussi. Lorsqu'on fait bouillir une solution d'un carbonate alcalin avec ces acides, l'acide carbonique est déplacé.

L'acide palmitique fond à + 62°. Une solution alcoolique bouillante de cet acide le laisse déposer, par le refroidissement, en aiguilles réunies en touffes.

L'acide stéarique fond à + 69°,2. Il cristallise, par le refroidissement de sa dissolution dans l'alcool bouillant, en paillettes nacrées qui, vues au microscope, se présentent sous la forme de losanges dont les angles obtus sont arrondis.

L'examen microscopique des cristaux de ces deux acides

Digitized by Google

permet, avec leur point de fusion et l'analyse de leur sel de baryum, de les caractériser.

d. Physiologie. — La présence des acides gras dans les dernières parties du tube digestif s'explique par ce fait que le suc pancréatique possède la propriété de décomposer les graisses neutres (éthers glycériques des acides gras) en glycérine et en acides gras.

Les acides gras ne se trouvent, à l'état de liberté, que dans des liquides qui, soit dans l'organisme, soit en dehors de l'économie, ont subi un commencement de putréfaction; ces acides semblent donc provenir de la décomposition des corps gras neutres. On sait d'ailleurs déjà que les graisses neutres deviennent rapidement acides à l'air, par suite de la mise en liberté d'acides gras.

§ 237. — Savons.

On appelle *savons* les produits de la saponification (V. *Éthers*) des corps gras par la potasse ou la soude. Les savons sont donc des mélanges de palmitates, stéarates et oléates alcalins. Par extension, on appelle aussi savons les sels purs des acides gras.

Les palmitates, stéarates et oléates alcalins sont solubles dans l'eau. Les autres sels de ces trois acides sont insolubles et peuvent s'obtenir par double décomposition au moyen des sels alcalins. Ceux-ci sont décomposés par une grande quantité d'eau en alcali libre et en un sel acide complétement analogue au biacétate de potassium. Les palmitates, stéarates et oléates acides sont insolubles et se précipitent. Le chlorure de sodium précipite les savons de leur solution dans l'eau. Enfin, les acides décomposent ces sels et en précipitent les acides gras.

Les savons sont employés en médecine tant à l'intérieur qu'à l'extérieur. On peut se servir des savons comme contrepoison des acides et des sels métalliques.

Les savons de sodium sont plus durs que les savons de potassium.

On emploie en médecine le *savon amygdalin,* qu'on obtient en saponifiant par la soude caustique, l'huile d'amandes douces, et le *savon animal,* qu'on prépare en saponifiant, par

Digitized by Google

la soude caustique, la moelle de bœuf. Ce dernier savon est réservé pour l'usage externe.

L'*emplâtre* (1) *simple* est un savon de plomb obtenu par la saponification, au moyen de la litharge, d'un mélange d'axonge et d'huile d'olive.

L'emplâtre simple est blanc. On l'emploie rarement seul ; mais il sert à la préparation des autres emplâtres.

§ 238. — Acide oléique.

$C^{18} H^{33} O . OH$.

a. État naturel. — L'acide oléique se trouve, à l'état de combinaison glycérique, dans presque toutes les graisses. Il existe surtout en grande quantité dans les huiles. On ne trouve guère l'acide oléique à l'état de liberté que dans le chyle et dans le contenu de l'intestin.

b. Préparation et recherche. — L'oléate de plomb est soluble dans l'éther, tandis que les sels de plomb de tous les acides gras solides y sont insolubles. Cette propriété de l'oléate de plomb permet de séparer l'acide oléique des autres acides gras. Pour cela, on saponifie par de la potasse la graisse dont on veut extraire ou dans laquelle on veut rechercher l'acide oléique. S'il s'agit de préparer cet acide, on emploie l'huile d'olives ou l'huile d'amandes douces. On traite le savon obtenu par l'acide chlorhydrique, qui met les acides gras en liberté. On fait digérer ces acides gras avec du massicot en poudre fine pendant assez longtemps ; enfin on épuise le mélange de sels de plomb par l'éther, qui dissout l'oléate. On décompose par l'acide chlorhydrique la solution éthérée d'oléate de plomb. Il se précipite du chlorure de plomb, tandis que l'acide oléique reste en solution dans l'éther. On évapore l'éther et l'on obtient ainsi de l'acide oléique.

On purifie cet acide en le neutralisant par de l'ammoniaque, traitant l'oléate d'ammonium par du chlorure de baryum et purifiant, par cristallisation dans l'alcool bouillant, l'oléate de baryum formé. On extrait l'acide oléique de l'oléate de baryum, en décomposant ce sel par une solution

(1) On appelle *emplâtres* des médicaments solides caractérisés par une consistance telle, qu'à la chaleur du corps ils se ramollissent sans couler.

Digitized by Google

d'acide tartrique purgé d'air. L'opération doit se faire, autant que possible à l'abri de l'air, pour éviter l'oxydation de l'acide oléique.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide oléique est un liquide huileux, incolore, inodore, insipide. A 4°, il se prend en une masse cristalline qui fond à 14°. Comme les acides palmitique et stéarique, l'acide oléique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Sa solution dans l'alcool ne rougit pas le papier de tournesol.

2° Chimiques. — Exposé à l'air, l'acide oléique absorbe rapidement l'oxygène, jaunit et finit par répandre une odeur de rance. Il est alors fortement acide.

Fondu avec de la potasse, l'acide oléique se dédouble en acide acétique et en acide palmitique. (V. § 226, p. 481.)

Le peroxyde d'azote transforme l'acide oléique en un isomère, l'acide élaïdique, qui ne fond qu'à 45°. Aussi sous l'influence des vapeurs rutilantes, même en petites quantités, l'acide oléique se prend-il en masse.

Par la distillation sèche, l'acide oléique fournit de l'acide *sébacique,* en même temps que des acides de la série saturée, des carbures d'hydrogène et de l'anhydride carbonique. Aucun autre acide gras ne donne d'acide sébacique par la distillation. Il faut toutefois remarquer que l'acide oléique altéré au contact de l'air ne donne plus que peu d'acide sébacique. On constate la présence de l'acide sébacique, en traitant par l'eau bouillante le résidu de la distillation. Par le refroidissement, on obtient des aiguilles brillantes, soyeuses. Ces cristaux sont solubles dans la potasse.

Les oléates alcalins sont solubles dans l'eau. Les autres oléates sont insolubles. L'oléate de potassium est liquide, celui de sodium est solide. Aussi le savon potassique est-il plus mou que le savon sodique. La solution aqueuse d'un oléate alcalin est précipitée par l'acétate neutre de plomb. *L'oléate de plomb précipité est soluble dans l'éther.*

d. Caractères. — *La solubilité de l'oléate de plomb dans l'éther, l'action du peroxyde d'azote et la formation d'acide sébacique par distillation de l'acide oléique* caractérisent cet acide.

Digitized by Google

§ 239. — Acide benzoïque.

$C^{14}H^{5}.CO.OH$.

a. État naturel; emploi en médecine. — L'acide benzoïque ne semble pas exister, à l'état de liberté, dans l'économie. On le trouve dans les urines putréfiées des herbivores, et aussi, en petite quantité, dans celles de l'homme. Il provient, dans ce cas, de la décomposition de l'acide hippurique. Il est probable que l'acide benzoïque qu'on a trouvé dans le smegma du prépuce, dans la sueur, dans les capsules surrénales, a la même origine. Certains auteurs prétendent pourtant que l'acide benzoïque se trouve en nature dans l'urine des chevaux surmenés ou mal nourris.

L'acide benzoïque a été employé en médecine comme tonique de la muqueuse des voies respiratoires. C'est surtout l'acide benzoïque obtenu par sublimation qui semble efficace. Il est à remarquer que l'acide benzoïque obtenu ainsi contient une huile volatile à laquelle il doit son odeur et peut-être ses propriétés médicinales. Introduit dans l'organisme, l'acide benzoïque se transforme en acide hippurique, qui est éliminé par les urines. On avait cru que cette transformation se faisait aux dépens de l'acide urique et que ce dernier diminuait dans les urines lorsque l'acide hippurique y augmentait. Partant de cette idée, il était naturel d'employer l'acide benzoïque dans les maladies caractérisées par un excès d'acide urique. Des expériences nouvelles sont venues montrer que ni l'urée, ni l'acide urique ne diminuent dans l'urine après l'administration d'acide benzoïque.

Fig. 56. — Préparation de l'acide benzoïque.

Digitized by Google

b. Modes de production et préparation. — 1° On obtient de l'acide benzoïque lorsqu'on oxyde les matières albuminoïdes par le permanganate de potassium.

2° Cet acide se trouve tout formé dans le benjoin. On l'en extrait: *a*) en chauffant le benjoin dans un vase sur lequel on tend un papier buvard et qu'on recouvre ensuite d'un cône de carton (V. *fig.* 56). L'acide benzoïque se volatilise, traverse le diaphragme de papier qui retient les produits empyreumatiques et vient se condenser dans le cône de carton; *b*) en faisant bouillir le benjoin avec un lait de chaux. Il se forme du benzoate de calcium. On filtre, on concentre le liquide filtré et on précipite l'acide benzoïque par l'acide chlorhydrique.

3° On extrait de grandes quantités d'acide benzoïque de l'urine des herbivores. Il suffit de les faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique. L'acide hippurique que renferment ces urines est décomposé et l'acide benzoïque cristallise par le refroidissement. (V. *Acide hippurique.*)

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide benzoïque est un corps blanc, inodore, quand il est pur. Obtenu par sublimation, il se présente sous forme d'aiguilles ou de lamelles. Les cristaux qu'on obtient par précipitation à froid sont mal formés. Ceux qui se déposent par le refroidissement d'une solution chaude d'acide benzoïque, paraissent au microscope sous forme de tables rectangulaires, larges, minces. Quelquefois il y a des troncatures sur les arêtes. Ces cristaux sont souvent superposés les uns aux autres. (V. *fig.* 57.)

Fig. 57. — Acide benzoïque.

L'acide benzoïque est assez soluble dans l'eau bouillante, très-peu soluble dans l'eau froide. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il fond à 121°, bout à 249° et distille sans altération. Sa vapeur provoque la toux. Lorsqu'on fait

Digitized by Google

bouillir une solution aqueuse d'acide benzoïque, cet acide se volatilise en partie avec la vapeur d'eau.

2° Chimiques. — L'acide azotique transforme à l'ébullition l'acide benzoïque en acide nitrobenzoïque :

$$\underbrace{C^7H^5O.OH}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{AzO^3.OH}_{\text{Acide azotique.}} = \underbrace{C^7H^4(AzO^2)O.OH}_{\text{Acide nitrobenzoïque.}} + \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}}$$

L'acide nitrobenzoïque, introduit dans l'économie, y est transformé en acide nitrohippurique.

La plupart des benzoates sont solubles dans l'eau. Ceux des métaux lourds y sont peu solubles. Les benzoates alcalins sont solubles dans l'alcool. Il en est de même du benzoate de baryum, ce qui permet de séparer l'acide benzoïque de l'acide succinique.

d. Recherche et caractères. — Pour rechercher l'acide benzoïque, on commence par concentrer le liquide dans lequel on fait cette recherche, après l'avoir préalablement neutralisé par du carbonate de sodium s'il était acide. Le résidu de l'évaporation est traité par l'alcool, qui dissout le benzoate de sodium. L'extrait alcoolique est évaporé, puis décomposé par l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque se précipite. Lorsqu'on n'obtient pas de cristaux d'acide benzoïque par ce moyen, ce qui n'arrive que lorsque les quantités de cet acide sont très-faibles, on traite la masse, à laquelle on a ajouté l'acide chlorhydrique, par de l'éther qui dissout l'acide benzoïque en même temps que des graisses, et on abandonne la solution éthérée à l'évaporation. Le résidu ordinairement huileux de cette opération est traité par l'eau. L'acide benzoïque se précipite.

L'acide benzoïque est fréquemment souillé par de l'acide succinique ou de l'acide hippurique. On sépare l'acide benzoïque de l'acide succinique en saturant les deux acides par de la baryte. Le succinate de baryum est insoluble dans l'alcool ; le benzoate y est soluble.

On sépare l'acide benzoïque de l'acide hippurique par l'éther, qui dissout mal le dernier de ces acides.

Les caractères de l'acide benzoïque et des benzoates sont les suivants :

1° *Les acides minéraux précipitent l'acide benzoïque de ses sels.*

2° *Le perchlorure de fer donne dans les solutions des ben-*

Digitized by Google

zoates alcalins un précipité jaune brunâtre de benzoate ferrique.

3° *Un mélange d'alcool, d'ammoniaque et de chlorure de baryum ne précipite pas par l'addition d'acide benzoïque ou d'un benzoate alcalin* [car. dist. d'avec l'acide succinique]. (V. § 247, p. 528.)

4° *L'acide benzoïque, chauffé avec un excès de chaux hydratée, se décompose et il se dégage de la benzine, mais pas d'ammoniaque* [car. dist. d'avec l'acide hippurique]. (V. ce mot.)

§ 240. — Acides diatomiques et monobasiques.

Nous avons vu (V. § 197, p. 405) que les acides diatomiques dérivent des glycols, par oxydation. Aux glycols deux fois primaires correspondent deux acides, l'un diatomique et monobasique, l'autre diatomique et bibasique. Le premier de ces acides renferme le groupement CO.OH, qui est caractéristique pour les acides, et le groupement $CH^2.OH$, qui est caractéristique pour les alcools. Le second renferme deux fois le groupement CO.OH. Ex. :

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	CO.OH
|	|	|
$CH^2.OH$	CO.OH	CO.OH
Glycol.	Acide diatomique et monobasique. (Acide glycolique.)	Acide diatomique et bibasique. (Acide oxalique.)

Les glycols primaires-secondaires et primaires-tertiaires ne peuvent donner, par oxydation, d'acide bibasique, pas plus que la glycérine, qui est un alcool triatomique deux fois primaire et une fois secondaire, ne peut donner d'acide tribasique (V. § 195, p. 400). Les glycols primaires-secondaires, par exemple, sont de véritables composés à fonction mixte. Ils jouissent de la propriété des alcools primaires, de donner un acide par oxydation, et de celle des alcools secondaires, de donner une acétone par oxydation.

C'est ainsi que le glycol propylénique primaire-secondaire donne naissance, sous l'influence des agents d'oxydation, à

Digitized by Google

un acide diatomique et monobasique et, si l'oxydation est poussée plus loin, à un acide-acétone :

CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	CO
|	|	|
CH^2OH	$CO.OH$	$CO.OH$
Glycol propylénique (primaire-secondaire).	Acide diatomique et monobasique (acide lactique).	Acide-acétone (acide pyruvique).

Les acides diatomiques et monobasiques sont donc des composés à fonction mixte. Ils sont à la fois acides monobasiques et alcools primaires, secondaires ou tertiaires. Ils jouissent des propriétés des acides et de celles des alcools primaires, secondaires ou tertiaires, suivant le cas. Dans cette classe des acides diatomiques et monobasiques rentrent aussi les acides-phénols, tels que l'acide salicylique, $C^6H^4 \begin{cases} CO.OH \\ OH \end{cases}$. Les acides des séries $C^nH^{2n}O^3$ et $C^nH^{2n-2}O^3$ sont les mieux étudiés. Les acides lactique et salicylique seuls nous arrêteront spécialement.

Ces acides, comme les acides monoatomiques, présentent de nombreux cas d'isomérie. Ce qui vient d'être dit permet déjà de comprendre qu'il existe deux acides lactiques différents. L'un de ces acides dérive du glycol propylénique deux fois primaire, l'autre du glycol propylénique primaire-secondaire. Les formules suivantes rendent compte de la différence de constitution de ces acides :

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	CH^3	CH^3
|	|	|	|
CH^2	CH^2	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|	|
$CH^2.OH$	$CO.OH.$	$CH^2.OH$	$CO.OH$
Glycol propylénique (2 fois primaire).	Acide lactique normal.	Glycol propylénique (primaire-secondaire).	Acide lactique ordinaire.

Le premier de ces acides, l'*acide lactique normal,* est encore désigné sous le nom d'*acide éthyléno-lactique.* D'après les formules ci-dessus, on voit en effet que cet acide renferme le radical *éthylène* $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$. Le second acide lactique,

Digitized by Google

l'*acide lactique ordinaire,* est encore nommé *acide lactique de fermentation* et acide *éthylidéno-lactique.* Il renferme en effet le radical éthylidène $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \end{matrix}$. (V. § 187, p. 374.)

a. Préparation. — On obtient les acides diatomiques et monobasiques :

1° *Par l'oxydation incomplète des glycols.*

En oxydant la saligénine (V. *Salicine*), corps qui se comporte comme un alcool-phénol, on obtient l'acide salicylique :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{matrix}/CH^2.OH \\ \backslash OH\end{matrix}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^6H^4\begin{matrix}/CO.OH \\ \backslash OH\end{matrix}}_{\text{Acide salicylique.}}$$

2° *En faisant agir l'oxyde d'argent et l'eau sur les dérivés chlorés ou bromés des acides monobasiques saturés :*

$$\underbrace{2\begin{matrix}CH^2.Cl \\ | \\ CO.OH\end{matrix}}_{\text{Acide monochloracétique.}} + \underbrace{Ag^2O}_{\text{Oxyde d'argent.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\,AgCl}_{\text{Chlorure d'argent.}} + \underbrace{2\begin{matrix}CH^2.OH \\ | \\ CO.OH\end{matrix}}_{\text{Acide glycolique.}}$$

L'acide chlorobenzoïque fondu avec de la potasse, donne de l'acide salicylique (V. § 218, p. 466) :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{matrix}/CO.OH \\ \backslash Cl\end{matrix}}_{\text{Acide chlorobenzoïque.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{C^6H^4\begin{matrix}/CO.OH \\ \backslash OH\end{matrix}}_{\text{Acide salicylique.}}$$

3° *En traitant la monocyanhydrine d'un glycol par l'eau et la potasse.* On obtient, dans ce cas, l'acide qui dérive de l'homologue supérieur du glycol d'où l'on est parti :

$$\underbrace{C^2H^4.CAz.OH}_{\text{Monocyanhydrine du glycol.}} + \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} + \underbrace{K.OH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^2H^4.CO.OK.OH}_{\text{Lactate de potassium.}}$$

La monocyanhydrine du glycol s'obtient elle-même en

Digitized by Google

Digitized by Google

i que quelques notions sur les pr
ces acides.
vu (V. § 197, p. 405) que deux
iatomique, par exemple, peuvent
écule d'eau et que le produit obten
condensé. De même les acides
iques peuvent donner naissance
ation. Dans ce cas, la formation
un oxhydryle alcoolique et d'un
ésulte que le corps obtenu est un
) et qu'il est encore à la fois alco
lui-même dans la classe des a
basiques. Ex. :

$$H^2O = \begin{cases} CH^2.OH \ldots\ldots \text{(Alcool-)} \\ \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO \end{matrix} \diagdown O \ldots\ldots \text{(Éther-)} \\ CH^2 \diagup \\ \underbrace{CO.OH \ldots\ldots}_{\text{Acide diglycolique.}} \text{(Acide-)} \end{cases}$$

de même un acide dilactique, un
Enfin, tous ces acides condensés p
de d'eau et donner des anhydrides

PRINCIPAUX ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES.

Série $C^nH^{2n}O^3$.

S'obtient par l'oxydation du glyco
nique. Il se forme encore par l'a
l'acide azoteux sur le glycocolle.

Obtenu par l'action de l'acide azote
leucine.

Digitized by Google

chauffant la monochlorhydrine avec une solution alcoolique de cyanure de potassium :

$$C^2H^4.\,Cl.\,OH + CAzK = ClK + C^2H^4.\,CAz.\,OH.$$

4° *En faisant agir l'acide azoteux sur les amines-acides obtenus par l'action de l'ammoniaque sur les dérivés monochlorés des acides monoatomiques :*

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{AzO^2H}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Acide glycolique.}} + \underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Tous ces procédés de préparation sont analogues aux modes de préparation des acides monoatomiques ou à ceux des alcools monoatomiques. Il est, en effet, facile de remarquer que le corps dont on part pour obtenir l'acide diatomique et monobasique possède déjà soit la fonction acide, soit la fonction alcool. Dans le premier cas, le mode de préparation rentre dans les modes de préparation des alcools ; il s'agit en effet de donner la fonction alcool à ce composé qui possède déjà la fonction acide, de manière à obtenir un alcool-acide. Dans le second cas, le procédé de préparation rentre dans les procédés de préparation des acides monoatomiques.

5° Enfin, on obtient encore des acides diatomiques et monobasiques *en mélangeant une aldéhyde, de l'eau et de l'acide cyanhydrique et abandonnant le mélange à lui-même pendant quelque temps*. L'addition d'acide chlorhydrique favorise la réaction :

$$\underbrace{C^2H^3O.H}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{CAz.H}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^3H^5O^3.OAzH^4}_{\text{Lactate d'ammonium.}}$$

On obtient dans ce cas l'acide lactique ordinaire.

D. Propriétés. — Nous avons déjà dit que les acides diatomiques et monobasiques jouissent à la fois des propriétés des alcools et de celles des acides.

Digitized by Google

Je ne donnerai ici que quelques notions sur les produits de condensation de ces acides.

Nous avons déjà vu (V. § 197, p. 405) que deux molécules d'un alcool diatomique, par exemple, peuvent s'unir en perdant une molécule d'eau et que le produit obtenu est un alcool diatomique condensé. De même les acides diatomiques et monobasiques peuvent donner naissance à des produits de condensation. Dans ce cas, la formation d'eau se fait aux dépens d'un oxhydryle alcoolique et d'un oxhydryle acide. Il en résulte que le corps obtenu est un véritable éther (V. *Éthers*) et qu'il est encore à la fois alcool et acide. Il rentre donc lui-même dans la classe des acides diatomiques et monobasiques. Ex. :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \\ \\ CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide glycolique (2 molécules).}} - H^2O = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.OH \ldots\ldots \text{(Alcool.)} \\ | \\ C\,O \\ \qquad\quad \diagdown O \ldots\ldots \text{(Éther.)} \\ CH^2 \diagup \\ \\ CO.OH \ldots\ldots \text{(Acide.)} \end{array}}_{\text{Acide diglycolique.}}$$

On peut obtenir de même un acide dilactique, un acide triglycolique, etc. Enfin, tous ces acides condensés peuvent perdre une molécule d'eau et donner des anhydrides.

LISTE DES PRINCIPAUX ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES.

Série $C^nH^{2n}O^2$.

TERMES.	ACIDES.	
2	Glycolique.	S'obtient par l'oxydation du glycol éthylénique. Il se forme encore par l'action de l'acide azoteux sur le glycocolle.
3	Lactique.	
4	Oxybutyrique.	
5	Oxyvalérique.	
6	Leucique.	Obtenu par l'action de l'acide azoteux sur la leucine.

Digitized by Google

TERMES.	ACIDES.	
		SÉRIE $C^n H^{2n-2} O^3$.
19	Ricinolique.	Cet acide est contenu à l'état de glycéride dans l'huile de ricin. Il se décompose, sous l'influence de la chaleur, en acide sébacique et en alcool caprylique.
		SÉRIE $C^n H^{2n-4} O^3$.
6	Galacique?	Existe dans la résine de gaïac.
		SÉRIE $C^n H^{2n-8} O^3$.
7	Salicylique.	On connaît les trois isomères (V. § 192, p. 387) ayant pour formule $C^7 H^6 O^3$. Ces isomères sont : l'acide oxybenzoïque, l'acide paraoxybenzoïque et l'acide salicylique.

§ 241. — Acides lactiques.

$C^3 H^6 O^3$.

a. État naturel. — L'acide lactique ordinaire (V. § 240, p. 508) se trouve en partie à l'état de liberté, en partie à l'état de sel dans l'estomac, dans l'intestin grêle et le gros intestin. Il se forme dans le lait, par suite de la fermentation du sucre de lait. La fermentation des urines diabétiques donne également naissance à de l'acide lactique ordinaire.

Le suc musculaire, la bile et les urines de l'homme ou des animaux empoisonnés par le phosphore, renferment un acide lactique qu'on a longtemps considéré comme identique avec l'acide lactique normal.

On a encore signalé la présence du même acide lactique dans le suc des glandes, les transsudats, le cerveau, les os dans l'ostéomalacie, enfin dans la sueur des femmes atteintes de fièvre puerpérale. L'urine renferme souvent de l'acide lactique dans les troubles de la digestion, et surtout dans les troubles de la respiration, lorsque l'oxydation se fait d'une manière incomplète.

L'acide lactique normal ou éthyléno-lactique avait par suite été nommé aussi *acide sarcolactique*.

D'après les récentes recherches de Wislicenus, l'acide sarcolactique, c'est-à-dire l'acide lactique qui se trouve dans la chair des animaux après la mort, est un mélange de deux acides isomères et non un composé unique. L'un de ces

Digitized by Google

acides, que Wislicenus a nommé *acide paralactique*, est très-voisin par ses propriétés de l'acide lactique de fermentation. Il ne s'en distingue que par la solubilité et la quantité d'eau de cristallisation de quelques-uns de ses sels et par la propriété qu'il a de dévier à droite le plan de la lumière polarisée. Le second acide, qui n'est contenu qu'en petite quantité dans le mélange, est identique avec l'acide lactique normal. Le sel de zinc de cet acide est incristallisable et se dissout très-bien dans l'alcool, tandis que le paralactate de zinc est presque complétement insoluble dans ce dissolvant. Cette différence de solubilité dans l'alcool des sels de zinc, de l'acide lactique normal et de l'acide paralactique, a permis de séparer ces acides.

Le nom d'acide sarcolactique doit donc être abandonné ou donné à l'acide paralactique.

b. Préparation. — 1° *Acide lactique ordinaire.* On prépare l'acide lactique en faisant subir la fermentation lactique au sucre de lait, au sucre de canne, au glucose ou même à l'amidon. Pour cela, on mélange une solution de glucose, du lait écrémé, un peu de fromage et du carbonate de calcium pour neutraliser l'acide au fur et à mesure de sa formation ; on abandonne le tout à une température d'environ 30° à 35°. Si l'on n'avait pas soin d'ajouter du carbonate de calcium, la fermentation ne tarderait pas à s'arrêter, le ferment lactique ne pouvant vivre dans les liqueurs acides. Au bout de quelques jours, le tout se prend en une masse de lactate de calcium. On dissout ce sel dans l'eau bouillante et on précipite le calcium par l'acide sulfurique. On filtre, on neutralise la liqueur filtrée par du carbonate de zinc et on purifie par cristallisation le lactate de zinc formé. Pour extraire l'acide lactique du lactate de zinc, il suffit de dissoudre ce sel dans l'eau et de le traiter par l'hydrogène sulfuré. Il se précipite du sulfure de zinc et l'acide lactique est mis en liberté. On filtre, on évapore au bain-marie ; on dissout le résidu dans l'éther, et, par l'évaporation de la solution éthérée, on obtient l'acide lactique pur.

Cette fermentation se produit naturellement dans un grand nombre de circonstances.

2° *Acide paralactique.* On extrait l'acide paralactique de la viande. Pour cela, on épuise de la viande finement hachée par de l'eau froide. On traite les liquides réunis par un peu d'acide sulfurique et on fait bouillir. On coagule ainsi l'albumine. On filtre et, dans le liquide filtré, on

Digitized by Google

précipite l'acide phosphorique par la baryte. On filtre de nouveau et on précipite l'excès de baryte par un courant d'anhydride carbonique dirigé dans le liquide chaud. On évite ainsi la formation de carbonate acide de baryum soluble. Le liquide filtré est évaporé à consistance sirupeuse, puis traité par l'acide sulfurique qui met l'acide lactique en liberté. On épuise la masse sirupeuse par l'éther, qui dissout l'acide lactique et aussi l'excès d'acide sulfurique. On sépare la couche éthérée au moyen d'un entonnoir à robinet et on l'évapore au bain-marie. Le résidu est de l'acide lactique souillé par de l'acide sulfurique et par des traces d'acides gras. On transforme ces acides en sels de calcium en les étendant d'eau et les faisant bouillir avec du carbonate de calcium. On filtre à chaud pour séparer l'excès de carbonate de calcium et le sulfate de calcium, et on purifie le lactate de calcium par plusieurs cristallisations et un traitement au noir animal. On extrait l'acide lactique de son sel de calcium en précipitant le calcium par l'acide oxalique. L'acide lactique ainsi obtenu est un mélange d'acide paralactique et d'un peu d'acide lactique normal. On sépare ces acides en les transformant en sels de zinc et séparant ces sels par l'alcool, comme il a été dit. (V. p. 513.)

c. Propriétés. 1° Physiques. — Les divers acides lactiques constituent des liquides sirupeux, incolores ou quelquefois légèrement colorés en jaune, inodores, d'une saveur acide, incristallisables et miscibles en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther.

2° Chimiques. — Lorsqu'on chauffe l'un des acides lactiques à 140° environ, deux molécules d'acide perdent une molécule d'eau et donnent un premier anhydride, l'acide dilactique (V. § 240, p. 511) :

$$\underbrace{\begin{matrix} C^3H^4O\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \\ C^3H^4O\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{matrix}}_{\text{Acide lactique (2 molécules).}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\begin{matrix} C^6H^4O\begin{cases}OH\\ \\ \end{cases} \\ \qquad\quad O \\ C^3H^4O\begin{cases}\ \\ OH\end{cases}\end{matrix}}_{\text{Acide dilactique.}}$$

Lorsqu'on prolonge l'action de la chaleur, l'acide dilactique lui-même perd une molécule d'eau et se transforme en deux molécules de lactide ou anhydride lactique $C^3H^4O^2$.

Digitized by Google

L'acide dilactique et la lactide se transforment de nouveau en acide lactique par leur ébullition avec l'eau. Les alcalis favorisent cette transformation. L'acide lactique obtenu par l'ébullition de la lactide avec l'eau est toujours l'acide ordinaire, alors même qu'on a opéré sur la lactide provenant de l'action de la chaleur sur un autre acide lactique. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide lactique dégage de l'oxyde de carbone. L'acide lactique est aisément transformé en acide butyrique sous l'influence de certains ferments. (V. § 232, p. 493.)

C'est un acide monobasique. Tous les lactates sont solubles dans l'eau. La plupart se dissolvent également dans l'alcool. Ils sont insolubles dans l'éther. Nous verrons plus loin les différences qu'il y a entre les lactates ordinaires de zinc et de calcium et les autres lactates des mêmes métaux.

d. Recherche et caractères. — Pour reconnaître avec certitude la présence de l'acide lactique dans un liquide, il faut isoler cet acide. On y arrive par la méthode qui permet d'extraire l'acide lactique des muscles. Scherer a apporté à cette méthode quelques modifications qui la rendent plus générale. En effet, lorsqu'après avoir précipité l'extrait de viande par la baryte, éliminé l'excès de baryte, etc., on traite le résidu de l'évaporation des liquides filtrés par l'acide sulfurique et l'éther, on ne dissout pas seulement l'acide lactique, mais encore de petites quantités d'acides gras volatils, dont on se débarrasse en neutralisant le mélange d'acides par la chaux et faisant cristalliser plusieurs fois le lactate de calcium. On ne pourrait plus agir ainsi dans les cas où les acides gras volatils sont abondants et qu'au contraire l'acide lactique ne se trouve qu'en petite quantité. Le procédé de Scherer donne dans ce cas de bons résultats. On traite l'extrait dans le-

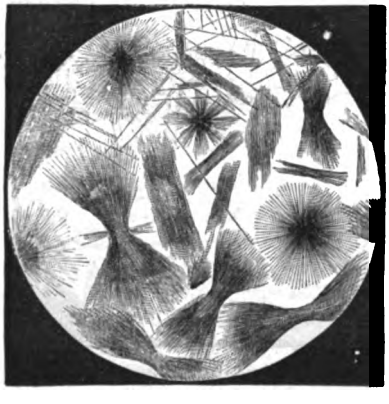


Fig. 58. — Lactate de calcium.

Digitized by Google

quel on recherche l'acide lactique par la baryte, on filtre, on distille avec un peu d'acide sulfurique pour éloigner les acides gras volatils. Le résidu est traité par plusieurs fois son volume d'alcool fort et abandonné pendant quelques jours à lui-même. Les sulfates alcalins se déposent. On décante, on neutralise par la chaux et l'on évapore. Le résidu se compose de lactate et de sulfate de calcium et d'un excès de chaux. On le reprend par de l'eau bouillante et l'on filtre à chaud ; le sulfate de calcium reste sur le filtre. Le liquide filtré est maintenu chaud et traité par un courant d'anhydride carbonique. Le calcium se précipite à l'état de carbonate. Le liquide filtré est évaporé. On reprend le résidu par un peu d'alcool, on filtre et on abandonne le liquide filtré à lui-même. Le lactate de calcium ne tarde pas à cristalliser. Si au bout de quelques jours aucun cristal ne s'est séparé, on introduit la solution alcoolique dans un vase fermé et l'on y ajoute de temps en temps un peu d'éther. S'il y a du lactate de calcium en solution dans l'alcool, il ne tarde pas à cristalliser.

On ne connaît pas de réactions caractéristiques de l'acide lactique ; on parvient pourtant à reconnaître facilement la présence de cet acide en se basant sur les caractères microscopiques de deux de ses sels, celui de calcium et celui de zinc.

Ces caractères appartiennent aux sels de l'acide lactique ordinaire et à ceux de l'acide lactique qu'on extrait de la viande, c'est-à-dire de l'acide paralactique.

Le lactate de calcium cristallise en fines aiguilles groupées sous forme de touffes. (V. *fig.* 58.)

Fig. 59. — Lactate de zinc.

Le lactate de zinc se présente sous forme d'aiguilles groupées en amas globuleux, lorsque la cristallisation s'est faite rapidement. Lorsque la formation des cristaux est plus lente, on obtient des

Digitized by Google

prismes droits. Ces prismes s'amincissent souvent à leurs extrémités, tandis que le milieu grossit. Ils apparaissent alors sous forme de *massues tronquées* ou de *tonneaux*. Ce mode de cristallisation est caractéristique pour le lactate de zinc. Plusieurs des cristaux de la figure 59 sont en forme de massue.

e. Caractères distinctifs des différents acides lactiques. — Nous résumons dans le tableau ci-joint les propriétés spéciales des différents acides lactiques :

	ACIDE ORDINAIRE ou de fermentation.	ACIDE PARALACTIQUE ou sarcolactique.	ACIDE NORMAL ou éthyléno-lactique.
Action sur la lumière polarisée.	Nulle.	L'acide dévie à droite le plan de la lumière polarisée.	Nulle.
Eau de cristallisation du sel de zinc.	$(C^3H^5O^3)^2Zn + 3H^2O$	$(C^3H^5O^3)^2Zn + 2H^2O$	$(C^3H^5O^3)^2Zn + 2H^2$
Solubilité dans l'eau à 14°-15° du sel de zinc. (1 p. de sel.)	58 p.	17,5	Très-soluble.
Solubilité dans l'alcool à 14°-15° du sel de zinc. (1 p. de sel.)	Insoluble.	11,09	Très-soluble.

f. Physiologie. 1° Origine. — L'acide lactique qui se trouve dans l'estomac et dans l'intestin et l'acide sarcolactique ont certainement une origine différente. Le premier de ces acides est produit par la fermentation des matières amylacées et sucrées qui nous servent d'aliments. Il n'est pas sécrété par les glandes du tube digestif. Dans un cas d'anus contre nature du côlon ascendant, Lehmann a pu constater que le contenu de l'intestin avait une réaction acide, quoique le suc intestinal soit alcalin, et que cette réaction acide était due à l'acide lactique. Celui-ci a donc dû se former aux dépens des matières amylacées et sucrées. On sait d'ailleurs que l'acide lactique qui se trouve dans l'estomac et

Digitized by Google

dans l'intestin est identique avec l'acide lactique de fermentation.

L'acide lactique qu'on trouve dans les muscles a une origine plus douteuse. Il peut provenir, par une espèce de fermentation ou par la décomposition du sucre musculaire, de l'inosite (Hilger); peut-être est-il l'un des produits du dédoublement des matières albuminoïdes.

2° ÉTAT. — L'acide lactique libre et les lactates sont partout en simple dissolution. Les muscles en repos ne sont pas acides. Ce n'est qu'après la mort, ou après un travail musculaire considérable (Dubois-Reymond), que l'acidité s'y manifeste. Les muscles renferment toutefois toujours des lactates.

3° ÉLIMINATION. — De nombreuses expériences ont établi que l'acide lactique est brûlé dans l'organisme. Les produits de la combustion de cet acide sont les termes ultimes de l'oxydation des matières organiques, l'anhydride carbonique et l'eau. Lehmann a constaté que, déjà 15 minutes après l'ingestion de lactate de sodium, ses urines devenaient alcalines par suite de la formation de carbonate de sodium. Aussi ne trouve-t-on que rarement l'acide lactique dans les urines normales.

Cet acide se rencontre dans les urines après l'ingestion de grandes quantités de lactates ou d'aliments qui peuvent donner naissance à de l'acide lactique, et surtout lorsque l'oxydation se fait d'une manière incomplète comme, par exemple, dans les troubles de la respiration, de la nutrition, dans l'empoisonnement par le phosphore, etc.

§ 242. — Lactates.

Tous les lactates sont solubles dans l'eau. On les prépare par l'action de l'acide lactique sur les oxydes ou carbonates métalliques et par double décomposition à l'aide du lactate de calcium ou de baryum et d'un sulfate métallique.

Le *lactate de calcium* est blanc, soluble dans 9-10 parties d'eau froide.

Le *lactate ferreux* a surtout été administré comme ferrugineux, alors que l'on admettait la présence, dans le suc gastrique, de l'acide lactique libre. On pensait ne pas en-

Digitized by Google

lever ainsi l'acide lactique au suc gastrique. Il est aujourd'hui encore employé, à cause de sa saveur peu styptique et de sa conservation facile relativement aux autres sels ferreux.

Le lactate ferreux cristallise en aiguilles verdâtres. Il se dissout dans 48 parties d'eau froide. Il est plus soluble dans l'eau chaude. Il est inaltérable lorsqu'il est bien sec. A l'air humide, il s'oxyde et se transforme en sel ferrique. Il devient alors brun.

Ce sel s'obtient par double décomposition à l'aide du lactate de calcium et du sulfate ferreux en solutions chaudes. Il se précipite du sulfate de calcium. On filtre à chaud et on fait cristalliser par refroidissement de la liqueur.

§ 243. — Acide salicylique.

$$C^6H^4 \begin{cases} CO.OH \\ OH. \end{cases}$$

a. Emploi en médecine. — L'acide salicylique a été fréquemment employé dans ces derniers temps comme antiseptique et dans le traitement des affections rhumatismales.

b. Propriétés. 1° Physiques. — Cet acide cristallise en prismes fusibles à 159°. Il est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide. L'alcool et l'éther le dissolvent très-bien.

2° Chimiques. — Sous l'influence de la chaleur, il se décompose en anhydride carbonique et en phénol.

Avec l'acide azotique, le chlore, le brome, l'acide sulfurique, il donne des produits de substitution. Cette substitution porte sur le groupement aromatique C^6H^4. (V. § 192, p. 379.)

Il colore les sels ferriques en violet.

c. Élimination. — L'acide salicylique se transforme dans l'économie en acide salicylurique, de même que l'acide benzoïque qui a été ingéré passe dans les urines à l'état d'acide hippurique.

L'acide salicylurique diffère de l'acide hippurique par la substitution d'un résidu OH à un atome d'hydrogène, de même que l'acide salicylique diffère de l'acide benzoïque par la même substitution d'oxhydryle à un atome d'hydrogène. (V. *Acide hippurique.*)

Digitized by Google

§ 244. — Acides diatomiques et bibasiques.

Ces acides renferment deux fois le groupement carboxyle CO. OH. Ils dérivent par oxydation complète des glycols deux fois primaires. La formule générale des acides diatomiques et bibasiques saturés est :

$$C^nH^{2n''}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH.\end{cases}$$

Cette formule permet de comprendre facilement les modes de synthèse et les propriétés de ces acides.

Ainsi, de même qu'on obtient un acide monobasique en oxydant un alcool monoatomique, de même *on obtient un acide bibasique par oxydation des glycols primaires.*

En traitant un cyanure d'un radical d'alcool monoatomique par l'eau et la potasse, on donne naissance à un acide monobasique ; de même, *les acides bibasiques se forment dans l'action de l'eau et de la potasse sur les dicyanures des radicaux alcooliques diatomiques.* Ex. :

$$\underbrace{C^2H^5CAz}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + \underbrace{HOH}_{\text{Eau.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^2H^5.CO.OK}_{\text{Proponiate de potassium.}}$$

$$\underbrace{C^2H^4\begin{cases}CAz\\CAz\end{cases}}_{\text{Cyanure d'éthylène.}} + \underbrace{2HOH}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{2AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^2H^4\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}}_{\text{Succinate de potassium.}}$$

Par l'action de la potasse sur le cyanure d'un radical monoatomique renfermant une fois déjà le groupement CO. OH (acides monobasiques cyanés) *on obtient également des acides bibasiques :*

$$\underbrace{C^2H^4.CAz.CO\,OH}_{\text{Acide cyano-propionique.}} + \underbrace{2\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^2H^4.CO\,OK.CO\,OK}_{\text{Succinate de potassium.}}$$

Digitized by Google

Quant aux propriétés de ces acides, elles sont également faciles à déduire de tout ce qui a été dit sur les acides organiques en général et sur les acides monoatomiques. Ainsi ces derniers ne peuvent donner naissance qu'à une seule espèce de sels et à une seule espèce d'éthers. Aux acides bibasiques correspondent deux espèces de sels et deux espèces d'éthers; un sel et un éther acides, un sel et un éther neutres.

Je ne décrirai pas plus loin les propriétés et les modes de production généraux des acides polyatomiques. Tout ce qui a été dit jusqu'à présent suffit pour faire comprendre ce qui me reste à dire sur chacun de ces acides en particulier. Les acides polyatomiques sont d'ailleurs peu nombreux, comme les alcools polyatomiques, et l'histoire de plusieurs d'entre eux est encore très-incomplète.

LISTE DES PRINCIPAUX ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES.

SÉRIES.	TERMES.	ACIDES.	
—	—	—	
$C^nH^{2n-2}O^4$	2	Oxalique.	
	3	Malonique.	L'acide éthyléno-lactique donne de l'acide malonique, sous l'influence des agents d'oxydation.
	4	Succinique.	
	5	Pyrotartrique.	S'obtient par l'action de la chaleur sur l'acide tartrique.
	7	Pimélique.	Ces acides se trouvent parmi les produits de l'oxydation des corps gras.
	8	Subérique.	
	10	Sébacique.	
$C^nH^{2n-4}O^4$	4	Maléique.	Ces deux acides isomères s'obtiennent lorsqu'on chauffe l'acide malique vers 180°. (V. § 249, p. 533.)
		Fumarique.	
$C^nH^{2n-10}O^4$	8	Phtalique.	$C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$
		Isophtalique.	S'obtient dans l'oxydation de l'essence de térébenthine par l'acide azotique. (Cailliot.)
		Téréphtalique.	

Digitized by Google

§ 245. — Acide oxalique.

$$\begin{array}{l} CO - OH \\ | \\ CO - OH. \end{array}$$

a. État naturel ; emploi en médecine. — On n'a trouvé l'acide oxalique dans l'économie qu'à l'état d'oxalate de calcium. Ce sel existe normalement, mais en très-petite quantité, dans les urines de l'homme. Les aliments végétaux, les vins mousseux, la bière, les carbonates acides, pris à l'intérieur, augmentent la proportion d'oxalate de calcium dans l'urine.

L'oxalate de calcium se trouve souvent dans les sédiments de l'urine et dans les calculs des reins et de la vessie (calculs muraux). On le rencontre également, mais plus rarement, dans les concrétions de la vésicule biliaire, les calculs intestinaux, les fèces. Enfin, la muqueuse de l'utérus, pendant la grossesse, renferme également de l'oxalate de calcium.

Ce sel est plus abondamment répandu dans l'organisme des herbivores. Chevreul en a trouvé dans le suint.

L'acide oxalique est très-répandu dans le règne végétal. On l'y trouve sous la forme de sels neutres et de sels acides. Les diverses variétés de *Rumex* et d'*Oxalis* renferment de l'oxalate acide de potassium. La partie aérienne de la rhubarbe contient de l'oxalate de potassium ; la racine, de l'oxalate de calcium. Les algues, les lichens renferment souvent de fortes proportions de ce sel.

A petites doses, l'acide oxalique est rafraîchissant ; on en fait quelquefois des limonades. L'emploi des acides citrique et tartrique est de beaucoup préférable à celui de l'acide oxalique, qui est un poison redoutable à la dose de 8 à 30 grammes.

b. Préparation. — L'acide oxalique se trouve parmi les produits d'oxydation d'une foule de substances organiques. On le prépare dans les arts, soit en oxydant le sucre ou l'amidon par l'acide azotique, soit en traitant la sciure de bois (cellulose) par la potasse à une température élevée. Dans le second cas, on obtient de l'oxalate de potassium que l'on transforme en oxalate de calcium, en ajoutant à sa solution un lait de chaux. L'oxalate de calcium est ensuite

Digitized by Google

décomposé par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de calcium presque insoluble et l'acide oxalique reste en solution.

On peut aussi retirer l'acide oxalique du sel d'oseille. Pour cela, on précipite celui-ci par le sous-acétate de plomb et on décompose l'oxalate de plomb obtenu par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de plomb, et l'acide oxalique est mis en liberté.

Pour obtenir cet acide tout à fait pur, il faut le faire cristalliser plusieurs fois en rejetant les premières et les dernières portions. Il peut, en effet, suivant son mode de préparation, renfermer de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, des oxalates alcalins, etc.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide oxalique est un corps blanc, cristallisé sous forme de prismes renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. Sa saveur est très-acide. Les cristaux d'acide oxalique s'effleurissent à l'air et perdent leur eau dans le vide sec ou à 100°. Ils se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool.

L'acide oxalique fond à 98° dans son eau de cristallisation. Il se sublime en partie vers 160°, en même temps qu'une autre portion d'acide oxalique se décompose en anhydride carbonique, oxyde de carbone, eau et acide formique.

2° Chimiques. — L'acide oxalique est un acide bibasique. Il peut donc former deux espèces de sels : des oxalates acides $\begin{matrix}CO.OM'\\|\\CO.OH\end{matrix}$ et des oxalates neutres $\begin{matrix}CO.OM'\\|\\CO.OM'\end{matrix}$. L'oxalate acide de potassium peut se combiner à une molécule d'acide oxalique et former ainsi un sel analogue à l'acétate acide de potassium (V. § 228, p. 489), le quadroxalate de potassium.

d. Caractères. — 1° *Lorsqu'on chauffe de l'acide oxalique sec ou un oxalate avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone.* L'acide sulfurique, dans ce cas, détermine la formation d'eau aux dépens de l'acide oxalique, qui est décomposé :

$$\underbrace{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}.$$

Digitized by Google

2° *L'acide oxalique et les oxalates alcalins donnent, avec le chlorure de baryum, un précipité blanc d'oxalate de baryum soluble dans les acides chlorhydrique et azotique* (V. § 56, p. 178), *insoluble dans l'acide acétique.* (Car. dist. d'avec les phosphates.)

L'acide oxalique précipite également l'eau de chaux [car. dist. d'avec l'acide citrique] (V. § 254, p. 545) et tous les sels de calcium, y compris le sulfate [car. dist. d'avec l'acide tartrique] (V. § 252, p. 541). Le précipité d'oxalate de calcium est également soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, insoluble dans l'acide acétique. Calciné, ce précipité se transforme en carbonate de calcium.

Lorsqu'on traite le chlorure de baryum ou celui de calcium par l'acide oxalique, ce dernier n'est pas totalement précipité à l'état d'oxalate de calcium ou de baryum. En effet, par suite de la précipitation d'une certaine quantité d'oxalate de baryum ou de calcium, il y a mise en liberté d'acide chlorhydrique qui maintient en dissolution un peu de ces oxalates. La précipitation est complète si l'on neutralise préalablement l'acide.

3° *L'acide oxalique neutralisé exactement avec de l'ammoniaque, précipite en blanc l'azotate d'argent. Le précipité d'azotate d'argent est soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.*

4° *Les agents d'oxydation transforment l'acide oxalique en anhydride carbonique.* L'acide oxalique se comporte même comme un puissant agent de réduction. Il réduit à chaud le chlorure d'or, transforme le sublimé corrosif en calomel, décolore la solution de permanganate de potassium acidulé par un peu d'acide sulfurique, etc.

On transforme aisément les oxalates insolubles, tels que l'oxalate de calcium, en oxalates solubles, en les faisant bouillir avec du carbonate de sodium et filtrant. Le liquide filtré tient en dissolution de l'oxalate de sodium, tandis qu'il reste sur le filtre le carbonate ou l'oxyde du métal dont on avait l'oxalate insoluble.

e. **Toxicologie.** 1° Antidotes. — L'acide oxalique est un poison puissant. Comme antidote, on peut administrer de l'eau de chaux, de la magnésie, de la craie réduite en poudre et tenue en suspension dans l'eau. Il est important de remarquer que les carbonates ou bicarbonates alcalins ne peuvent être employés comme contre-poison de l'acide oxa-

Digitized by Google

lique; les oxalates alcalins sont, en effet, solubles et tout aussi vénéneux que l'acide oxalique.

2° Recherche. — Dans une expertise médico-légale, trois cas peuvent se présenter : 1° l'empoisonnement est dû à de l'acide oxalique; 2° il est dû à de l'oxalate acide de potassium (sel d'oseille); 3° un contre-poison (eau de chaux, magnésie) a été administré.

Dans les deux premiers cas, on fait un extrait aqueux des matières suspectes et on l'évapore au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est traité par l'alcool, qui dissout l'acide oxalique et ne dissout pas l'oxalate acide de potassium. 1° La solution alcoolique d'acide oxalique est évaporée, le résidu repris par l'eau et l'acide oxalique caractérisé comme il a été dit plus haut. 2° On dissout dans l'eau bouillante l'oxalate acide de potassium qui se trouve dans la partie insoluble dans l'alcool et on caractérise ce sel.

Lorsqu'un contre-poison a été administré, on dessèche les matières au bain-marie; on reprend le résidu par l'alcool acidulé par de l'acide chlorhydrique. L'acide oxalique mis en liberté se dissout dans l'alcool. On évapore la solution alcoolique et on caractérise l'acide oxalique.

f. Physiologie. 1° Origine. — Une partie de l'acide oxalique qui se trouve dans l'organisme humain provient de l'alimentation. L'expérience prouve, en effet, que la quantité d'oxalate de calcium qui se trouve dans l'urine augmente notablement après l'ingestion d'aliments riches en acide oxalique, tels que l'oseille, par exemple.

D'un autre côté, l'acide oxalique étant l'un des produits les plus communs de l'oxydation des substances organiques, il est extrêmement probable qu'il s'en produit dans l'organisme. Parmi les corps qui, dans l'économie, peuvent donner naissance à de l'acide oxalique, il faut citer l'acide urique. Les derniers termes de l'oxydation de cet acide sont l'anhydride carbonique, l'urée et l'eau; mais sous l'influence d'une oxydation ménagée, l'acide urique donne naissance entre autres corps à de l'acide oxalique. (V. *Acide urique*.) On comprend donc la possibilité de la production d'acide oxalique dans l'économie par suite de l'oxydation de l'acide urique. Cette production est rendue excessivement probable par les faits suivants :

a) En général, les oxydations, dans l'organisme, sont ménagées, et ce n'est que graduellement et par des subs-

Digitized by Google

tances intermédiaires que l'on arrive aux derniers termes d'oxydation d'un corps.

b) C'est précisément dans les troubles de la respiration, alors que les oxydations se font mal, qu'on trouve, en même temps qu'une augmentation d'acide urique, une plus grande quantité d'oxalate de calcium dans les urines. L'oxalate de calcium se trouve du reste le plus souvent à côté de l'acide urique dans les calculs des reins et de la vessie.

c) Enfin, des expériences directes ont établi qu'après l'ingestion d'acide urique ou d'urates alcalins, la quantité d'oxalate de calcium contenue dans les urines augmente notablement en même temps que l'urée [1].

L'acide oxalique semble encore se former dans l'économie par réduction de l'anhydride carbonique. C'est du moins l'interprétation la plus simple que l'on puisse donner de ce fait, déjà cité, que l'oxalate de calcium augmente notablement dans les urines après l'ingestion de boissons riches en anhydride carbonique ou de bicarbonates alcalins.

Drechsel a d'ailleurs obtenu synthétiquement l'acide oxalique par réduction de l'anhydride carbonique en faisant réagir avec ménagement le sodium sur cet anhydride :

$$\underbrace{2\,CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{Na^2}_{\text{Sodium.}} = \underbrace{C^2O^4Na^2}_{\text{Oxalate de sodium.}}$$

2° ÉTAT. — L'acide oxalique ne se trouve dans l'économie, ainsi que nous l'avons dit, qu'à l'état d'oxalate de calcium. Ce sel est complétement insoluble dans l'eau. Neubauer, en montrant que le phosphate acide de sodium pouvait dissoudre une certaine quantité d'oxalate de calcium, a expliqué le fait de la dissolution de ce sel dans l'urine.

3° ÉLIMINATION. — Quant à l'élimination de l'acide oxalique, elle se fait par les urines à l'état d'oxalate de calcium. De ce que ce sel ne se trouve pas d'une façon constante dans les urines, et de ce qu'après l'ingestion de petites quantités d'oxalates les urines deviennent fréquemment alcalines et renferment des carbonates, il faut conclure qu'une partie de l'acide oxalique est brûlée dans l'économie. Les produits de la combustion sont l'eau et l'anhydride carbonique.

---

[1] Frerichs u. Wöhler : *Annal. d. Chem. u. Pharm.* LXV, 335.

Digitized by Google

§ 246. — Oxalates.

a. Préparation. — On prépare les oxalates : 1° en saturant une solution d'acide oxalique pur par une base ; 2° par double décomposition, au moyen de l'oxalate d'ammonium et d'un sel soluble du métal dont on veut l'oxalate. Ce dernier mode de préparation s'applique aux oxalates insolubles.

b. Propriétés. — *Les oxalates neutres sont tous insolubles dans l'eau, à l'exception des oxalates alcalins.* Ceux-ci sont insolubles dans l'alcool.

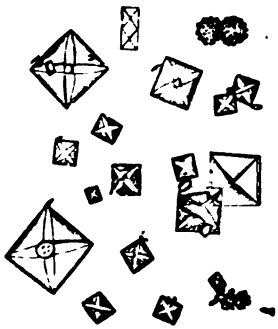


Fig. 60. — Oxalate de calcium.

Lorsqu'on les calcine, les oxalates dégagent de l'oxyde de carbone et laissent un résidu de carbonate :

$$C^2O^4Ca = CO^3Ca + CO$$

Oxalate acide de potassium. On obtient ce sel en saturant l'acide oxalique par la moitié du carbonate de potassium qui serait nécessaire pour produire le sel neutre, ou bien en ajoutant à une solution d'oxalate neutre de potassium une quantité d'acide oxalique égale à celle que renferme ce sel. L'oxalate acide de potassium forme des cristaux transparents, acides, solubles dans 40 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

Le sel d'oseille est un mélange d'oxalate acide et de quadroxalate (V. § 245, p. 523) de potassium.

Oxalate de calcium. Ce sel est très-répandu dans l'organisme des animaux et des végétaux. C'est un corps blanc, amorphe quand il a été obtenu par précipitation au moyen d'un sel de calcium et d'oxalate d'ammonium, insoluble dans l'eau, l'acide acétique et l'ammoniaque, soluble dans les acides chlorhydrique et azotique ainsi que dans le phosphate acide de sodium. Lorsqu'il se sépare de l'urine comme sédiment, il cristallise en octaèdres. Ces cristaux, facilement

Digitized by Google

reconnaissables au microscope, apparaissent sous la forme d'enveloppes de lettres (V. *fig.* 60). On ne pourrait les confondre qu'avec les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien dont les distingue leur insolubilité dans l'acide acétique.

Beneke décrit aussi des cristaux d'oxalate de calcium en forme de sabliers. Ces cristaux, qui se rencontrent plus rarement, ressemblent donc beaucoup aux cristaux de phosphate de calcium (V. *fig.* 61 et 32), dont les distingue également leur insolubilité dans l'acide acétique.

Fig. 61. — Oxalate de calcium.

§ 247. — Acide succinique.

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CO\,OH\\CO\,OH\end{matrix}\right.$$

a. État naturel. — Cet acide se trouve normalement, en petite quantité, dans les sucs de la rate, du thymus, du corps thyroïde, dans le sang et l'urine de l'homme et de certains animaux, surtout après une alimentation riche en matières grasses. On le rencontre également dans le liquide de l'hydrocèle et dans la sérosité des échinocoques. Il augmente dans l'urine de l'homme après l'ingestion de quantités un peu fortes de malate de calcium, d'asparagine ou d'aliments qui renferment ces corps. Meissner et Shepard prétendent que l'acide succinique augmente aussi dans l'urine après l'ingestion d'acide benzoïque et que, dans ce cas, on trouve de l'acide succinique, même dans la salive et dans la sueur.

L'acide succinique a été également signalé dans l'économie végétale (laitue vireuse, absinthe).

b. Modes de production et préparation. — 1° On prépare l'acide succinique par la distillation sèche du succin (ambre jaune). Au début de l'opération, le récipient se tapisse de cristaux d'acide succinique. (On employait autrefois en médecine, sous le nom de *sel volatil du succin,* l'acide succinique impur obtenu ainsi. Cette préparation figure encore dans le Codex.) On purifie l'acide impur en le trai-

Digitized by Google

tant par l'acide azotique, qui ne l'altère pas, et le faisant recristalliser.

En continuant à distiller le succin, on obtient un liquide qui se sépare en deux couches : l'une supérieure, huileuse, mal connue au point de vue chimique (*huile volatile de succin*) ; l'autre aqueuse, qui renferme de l'acide succinique, de l'acide acétique et des produits pyrogénés (*esprit volatil de succin*). L'huile volatile et l'esprit volatil de succin étaient aussi employés autrefois en médecine, comme antispasmodiques.

2° On prépare encore l'acide succinique en faisant fermenter le malate de calcium, préalablement dissous dans l'eau et additionné de fromage blanc. L'équation suivante rend compte de la formation d'acide succinique dans ce cas :

$$\underbrace{3\,C^4H^6O^5}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{2\,C^4H^6O^4}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{2\,CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

L'asparagine peut également donner naissance à de l'acide succinique par fermentation.

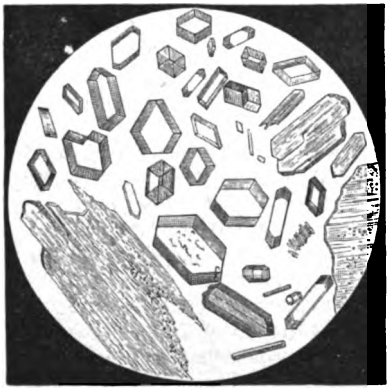


Fig. 62. — Acide succinique.

La réduction de l'acide malique se fait aussi sous l'influence de l'acide iodhydrique. (V. § 249, p. 534.)

3° Il se forme de l'acide succinique dans la fermentation alcoolique. (V. § 198, p. 411.)

4° On trouve aussi de l'acide succinique parmi les produits de l'oxydation des corps gras. Cette oxydation donne naissance à des acides de la série acétique et de la série oxalique, parmi lesquels les acides oxalique, succinique, pimélique ($C^7H^{12}O^4$), subérique ($C^8H^{14}O^4$) et sébacique ($C^{10}H^{18}O^4$).

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide succinique est

Digitized by Google

un corps blanc, d'une saveur un peu aigre. Il cristallise en gros prismes ou en lames hexagonales, incolores, facilement reconnaissables au microscope (V. *fig.* 62). Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, facilement dans l'alcool chaud. Il fond vers 180° et distille vers 235°.

A cette température, il se décompose partiellement en anhydride succinique et en eau :

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Acide succinique.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^4H^4O^3}_{\text{Anhydride succinique.}}$$

2° Chimiques. — Chauffé en vase clos avec du brome, il se transforme en acide monobromo-succinique et en acide bibromo-succinique. Ces deux dérivés bromés se convertissent, le premier en acide malique, le second en acide tartrique, lorsqu'on les chauffe avec de l'oxyde d'argent humide. (V. *Acide malique* et *Acide tartrique.*)

C'est un des acides organiques les plus stables. On peut le traiter par de l'acide azotique bouillant sans l'altérer.

L'acide succinique est un acide bibasique. Les succinates alcalins sont solubles dans l'eau ; ceux de calcium et de baryum sont peu solubles. Les succinates alcalins, ainsi que ceux de baryum et de calcium, sont insolubles dans l'alcool. Les succinates de fer, de plomb et d'argent sont insolubles dans des liqueurs neutres.

d. Recherche et caractères. — Pour rechercher l'acide succinique dans un liquide de l'économie, on opère ainsi qu'il suit : on coagule l'albumine par l'ébullition du liquide préalablement acidulé par un peu d'acide chlorhydrique. On filtre et l'on évapore le liquide filtré à consistance sirupeuse, après l'avoir neutralisé par un peu de potasse. Le produit de l'évaporation est traité par l'alcool absolu, qui dissout les benzoates et hippurates alcalins, tandis que le succinate de potassium se trouve dans la partie insoluble. On filtre et l'on traite la partie insoluble par un peu d'eau, qui dissout le succinate de potassium. On évapore de nouveau et l'on traite le résidu par un peu d'acide chlorhydrique. On enlève l'acide succinique mis en liberté par agitation avec de l'éther et décantation. Par évaporation de l'éther, on obtient de l'acide succinique qu'on purifie en le

Digitized by Google

faisant bouillir avec un peu d'acide azotique, et soumettant à la cristallisation.

Les caractères de l'acide succinique et des succinates sont les suivants :

1° L'acide succinique peut être sublimé dans un tube à essai ; les cristaux, obtenus par évaporation d'une solution de cet acide, sont reconnaissables au microscope. (V. *fig.* 62.)

2° *Le perchlorure de fer donne, dans les solutions des succinates alcalins, un précipité rouge-brunâtre de succinate ferrique* (*plus rouge que le benzoate*).

[Ce précipité est soluble dans les acides ; il en résulte que l'acide succinique n'est pas précipité complétement par le perchlorure de fer. Pour avoir une précipitation complète, il faut neutraliser préalablement l'acide libre. L'ammoniaque enlève l'acide succinique au fer, il se précipite du peroxyde de fer plus brun que le succinate, et du succinate d'ammonium reste en solution et peut être employé pour des essais ultérieurs.]

3° *Un mélange d'alcool, d'ammoniaque et de chlorure de baryum est précipité en blanc* (*succinate de baryum*) *par l'addition d'acide succinique ou d'un succinate alcalin* [car. dist. d'avec l'acide benzoïque]. (V. § 239, p. 507.)

4° *Chauffé avec un excès de chaux hydratée, l'acide succinique ne dégage pas d'ammoniaque* (car. dist. d'avec l'acide hippurique).

La séparation de l'acide succinique d'avec les acides benzoïque et hippurique est possible, grâce à l'insolubilité des succinates alcalins dans l'alcool.

e. Physiologie. — L'acide succinique se forme dans l'économie ; nos aliments n'en renferment pas.

Nous savons que l'oxydation des matières grasses donne naissance à de l'acide succinique. Il est donc possible que, dans l'économie, cet acide soit l'un des produits de l'oxydation de ces substances. De fait, nous avons vu que l'acide succinique devient surtout abondant dans les urines après une alimentation riche en matières grasses.

La transformation de l'acide malique et de l'asparagine en acide succinique est un phénomène de réduction. D'après Meissner et Koch, ce phénomène se passerait dans l'organisme. Ces chimistes ont, en effet, constaté une augmentation d'acide succinique dans l'urine après l'ingestion d'acide malique. Cette transformation se fait probablement dans le

Digitized by Google

tube digestif. Sous l'influence du suc gastrique, de la pepsine (même sans acide), l'acide malique et l'asparagine sont, en effet, transformés en acide succinique en dehors de l'organisme. L'acide succinique ainsi formé dans les premières voies est absorbé et en partie brûlé dans le sang, en partie éliminé par les urines. On remarque, en effet, que la quantité d'acide succinique qu'on trouve dans les urines n'est pas du tout en rapport avec la quantité d'acide malique ingérée. Du reste, la combustion partielle de l'acide succinique est prouvée par ce fait que ce corps, pris à l'intérieur, ne passe dans les urines que si les doses sont un peu fortes.

L'acide succinique se trouve dans les urines à l'état de sel.

On connaît un isomère de l'acide succinique, l'acide isosuccinique, qui a pour formule :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH. \end{cases} \end{array}$$

§ 248. — Acides polyatomiques.

On trouvera dans le tableau ci-joint la liste des principaux acides polyatomiques dont il a été question dans le cours de cet ouvrage. L'histoire détaillée de plusieurs de ces acides est faite plus loin.

ACIDES TRIATOMIQUES.

BASICITÉ.	ACIDES.	FORMULES.	
—	—	—	
Monobasiques...	Glycérique.....	$C^3H^8O^4$.....	(V. § 201, p. 424.)
	Protocatéchique.	$C^7H^6O^4$.....	(V. § 250, p. 536.)
Bibasiques.....	Tartronique.....	$C^3H^4O^5$....	(V. § 195, p. 400.)
	Malique.....	$C^4H^6O^5$.	
Tribasiques.....	Aconitique.....	$C^6H^6O^6$....	Acide pyrogéné de l'acide citrique. Il est identique avec l'acide aconitique extrait de l'aconit.
	Trimésique.....	$C^9H^6O^6$....	(V. § 192, p. 386.)

Digitized by Google

ACIDES TÉTRATOMIQUES.

Monobasiques..	Érythrique.....	$C^4H^8O^5$....	Premier acide dérivé de l'érythrite. (V. p. 408.)
	Gallique.....	$C^7H^6O^5$.	
Bibasiques.....	Tartrique.....	$C^4H^6O^6$.	
Tribasiques.....	Citrique.....	$C^6H^8O^7$.	

ACIDES HEXATOMIQUES.

Monobasiques..	Mannitique.....	$C^6H^{12}O^7$...	Premier acide dérivé de la mannite.
	Tannin.....	$C^{14}H^{10}O^9$.	
Bibasiques.....	Mucique..... / Saccharique....	$C^6H^{10}O^8$...	(V. § 202, p. 426.)

§ 249. — Acide malique.

$C^4H^6O^5$.

a. État naturel. — L'acide malique se rencontre dans une foule de végétaux, à côté des acides tartrique et citrique. Les cerises, les pommes, les baies de sorbier renferment de l'acide malique. On extrait habituellement cet acide des baies de sorbier.

b. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide malique cristallise en prismes groupés en mamelon. Il est très-soluble dans l'eau et même déliquescent. Il fond à 100°. La dissolution de l'acide malique naturel dévie à gauche le plan de la umière polarisée.

2° Chimiques. — Lorsqu'on chauffe l'acide malique à 176°, il perd une molécule d'eau et donne naissance à deux acides isomères ayant pour formule : $C^8H^4O^4$. Ces deux acides, *maléique* et *fumarique*, sont bibasiques ; ce ne sont donc pas des anhydrides de l'acide malique.

Cet acide est surtout intéressant par les relations qu'il présente avec les acides succinique et tartrique. Les trois acides ont pour formule brute :

$C^4H^6O^4$	$C^4H^6O^5$	$C^4H^6O^6$
Acide succinique.	Acide malique.	Acide tartrique.

L'acide malique a été préparé synthétiquement au moyen

Digitized by Google

de l'acide monobromo-succinique, comme il a déjà été dit (V. § 247, p. 530). La formule suivante rend compte de la réaction et nous dévoile la constitution de l'acide malique :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide mono-bromo-succinique.}} + \underbrace{AgOH^{(1)}}_{\text{Oxyde d'argent hydraté.}} = \underbrace{AgBr}_{\text{Bromure d'argent.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide malique.}}$$

Réciproquement, l'acide malique subit une réduction, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide iodhydrique, et passe à l'état d'acide succinique. Nous savons déjà que le malate de calcium se transforme en succinate sous l'influence de certains ferments, et que cette transformation a lieu dans l'économie, après l'ingestion d'aliments renfermant de l'acide malique.

La formule ci-dessus nous fait voir que l'acide malique diffère de l'acide succinique par la substitution d'un oxhydryle à un atome d'hydrogène, ou, ce qui revient au même, en formule brute, par un atome d'oxygène en plus. Les mêmes relations s'observent entre l'acide tartrique et l'acide malique. L'acide tartrique s'obtient en traitant l'acide succinique bibromé par l'oxyde d'argent et l'eau :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide bibromo-succinique.}} + \underbrace{Ag^2O}_{\text{Oxyde d'argent.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\,AgBr}_{\text{Bromure d'argent.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide tartrique.}}$$

De même qu'on obtient de l'acide succinique en réduisant l'acide malique par l'acide iodhydrique, de même on

(1) Pour ne pas doubler la formule, j'écris l'oxyde d'argent hydraté : $AgOH = 1/2\,Ag^2O + H^2O$.

Digitized by Google

peut réduire, par une proportion convenable d'acide iodhydrique, l'acide tartrique en acide malique :

$$\underbrace{\begin{array}{l}CO.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{array}}_{\text{Acide tartrique.}} + \underbrace{2IH}_{\text{Acide iodhydrique.}} = \underbrace{I^2}_{\text{Iode.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{array}{l}CO.OH\\|\\CH^2\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH.\end{array}}_{\text{Acide malique.}}$$

L'inspection des formules de constitution des acides succinique, malique et tartrique fait parfaitement saisir les relations qui existent entre ces acides. Ces formules font aussi comprendre la triatomicité et la bibasicité de l'acide malique, la tétratomicité et la bibasicité de l'acide tartrique.

§ 250. — Acide gallique.

$C^7H^6O^5$.

a. État naturel. — L'acide gallique existe tout formé dans certains végétaux.

b. Préparation et synthèse. — On l'obtient ordinairement en faisant fermenter une dissolution du tannin que renferment les noix de galle, ou en traitant ce tannin par de l'acide sulfurique étendu. Le tannin se dédouble, en fixant de l'eau, en deux molécules d'acide gallique.

L'acide gallique a aussi été obtenu synthétiquement en traitant l'acide diiodo-salicylique par la potasse. Cette synthèse dévoile la constitution de l'acide gallique ; elle est analogue à la synthèse de l'acide salicylique (V. § 240, p. 509) :

$$\underbrace{C^6H^2I^2\left\langle\begin{array}{l}CO.OH\\OH\end{array}\right.}_{\text{Acide diiodo-salicylique.}} + \underbrace{2KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{2IK}_{\text{Iodure de potassium.}} + \underbrace{C^6H^2.(OH)^2.\left\langle\begin{array}{l}CO.OH\\OH\end{array}\right.}_{\text{Acide gallique.}}$$

Digitized by Google

L'acide salicylique étant de l'acide oxybenzoïque, l'acide gallique est, d'après cette synthèse, de l'acide trioxybenzoïque, c'est-à-dire de l'acide benzoïque dans lequel trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois oxhydryles.

A l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ correspondent les acides oxybenzoïques suivants :

$C^7H^6O^3$	$C^7H^6O^4$	$C^7H^6O^5$
Acide monoxybenzoïque (salicylique).	Acide dioxybenzoïque (protocatéchique).	Acide trioxybenzoïque (gallique).

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide gallique cristallise en longues aiguilles soyeuses. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est légèrement acide et astringente.

2° Chimiques. — L'acide gallique est très-oxydable, surtout en présence des alcalis.

Lorsqu'on le chauffe vers 215°, il se décompose en anhydride carbonique et en pyrogallol (V. § 224, p. 472) :

$$\underbrace{C^6H^2(OH)^3CO.OH}_{\text{Acide gallique.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{C^6H^3(OH)^3}_{\text{Pyrogallol.}}.$$

En traitant l'acide gallique par l'oxychlorure de phosphore, Schiff a pu enlever une molécule d'eau à deux molécules d'acide gallique. L'acide digallique ainsi obtenu est identique avec le tannin qui se trouve dans la noix de galle.

d. Caractères. — *L'acide galliquc colore les sels ferriques en bleu ; il précipite l'émétique, mais ne précipite ni la gélatine, ni les alcalis végétaux, ni l'albumine* [car. dist. d'avec le tannin]. (V. § 251, p. 538.) Il réduit les sels d'or et d'argent.

Un isomère de l'acide gallique, l'*acide ellagique*, a été trouvé dans certains bézoards (¹).

(¹) Nom donné à des concrétions formées dans l'estomac ou dans les intestins de quelques animaux (chèvre, gazelle, bœuf, chamois, etc.).

Digitized by Google

§ 251. — Tannin.

$C^{14}H^{10}O^{9}$.

a. Emploi en médecine. — Le tannin, qu'on retire de la noix de galle, est le plus puissant des astringents végétaux. C'est à ce titre qu'on l'emploie en médecine dans les hémorrhagies, les diarrhées, les leucorrhées, etc. On l'emploie aussi comme antidote, dans l'empoisonnement par les alcaloïdes. Il se convertit, dans l'organisme, en acide gallique et est éliminé à cet état par les urines.

Fig. 63. Préparation du tannin.

b. Préparation. — Pour extraire le tannin, on introduit de la poudre grossière de noix de galle dans une allonge bouchée à l'émeri et placée sur une carafe. Sur cette poudre on verse de l'éther aqueux. Le liquide qui tombe dans la carafe se divise en deux couches : *l'une inférieure, aqueuse et chargée de tannin; l'autre supérieure, éthérée.* Le tannin, insoluble dans l'éther, s'est emparé de l'eau de ce liquide et s'y est dissous. On décante la couche aqueuse et on l'abandonne dans une étuve bien chaude. Le liquide s'évapore et laisse une masse spongieuse de tannin.

Nous avons déjà dit (V. § 250, p. 536) qu'on obtient le tannin par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide gallique. Dans ce cas, deux molécules d'acide gallique perdent une molécule d'eau qui se forme aux dépens d'un oxhydryle acide et d'un oxhydryle phénolique (V. § 240, p. 511). Le tannin ou acide digallique est donc hexatomique et monobasique, comme le fait comprendre la formule suivante :

$$\begin{matrix} C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\OH\end{cases} \\ C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}\end{matrix} - H^2O = \begin{matrix} C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\O\end{cases} \\ | \\ C^6H^2\begin{cases}CO\\OH\\OH\\OH.\end{cases}\end{matrix}$$

Digitized by Google

c. Propriétés. 1° Physiques. — Le tannin présente l'aspect de lames cristallines, quoiqu'il ne soit pas cristallisé. Il est jaunâtre, très-léger, inodore, d'une saveur astringente. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

2° Chimiques. — Lorsqu'on le chauffe vers 215°, le tannin, comme l'acide gallique, donne du pyrogallol.

Sa solution fermente à l'air et se convertit en acide gallique. Par l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, le tannin fixe également de l'eau et se transforme en acide gallique. La même hydratation a lieu, dans l'économie animale, après l'ingestion de tannin.

Le tannin est un acide ; il rougit le tournesol, fait la double décomposition avec les bases et décompose les carbonates alcalins. Les tannates alcalins sont solubles, mais s'altèrent rapidement à l'air en se colorant en brun. Nous avons vu que les gallates alcalins s'altèrent de même avec la plus grande facilité. Les autres tannates sont presque tous insolubles; aussi le tannin précipite-t-il la plupart des solutions métalliques.

d. Caractères. — 1° *Le tannin précipite les sels ferriques en bleu très-foncé, presque noir.* Il est sans action sur les sels ferreux. Le précipité obtenu par l'action du tannin sur les sels ferriques constitue l'encre à écrire.

2° *Il précipite l'albumine, la gélatine, l'émétique, les alcaloïdes végétaux.* Il faut avoir soin de ne jamais associer, dans les formules médicales, le tannin à une de ces substances.

Le tannin transforme les peaux en une matière imputrescible (cuir). Lorsqu'on plonge un morceau de peau dans une dissolution de tannin, la totalité du tannin se fixe sur la peau. On peut ainsi séparer l'acide gallique, qui ne se fixe pas sur la peau, d'avec le tannin.

Tannins. On donne le nom générique de *tannins* à des substances analogues au tannin de la noix de galle et qui possèdent, comme lui, la propriété de précipiter l'albumine, la gélatine, les alcaloïdes végétaux, et de donner avec les sels ferriques un précipité bleu, vert ou noir. Ces tannins diffèrent entre eux et sont mal déterminés. Ils ne donnent pas, comme le tannin de la noix de galle, d'acide gallique. On les trouve dans le café, l'écorce de chêne, la racine de ratanhia, le cachou, le quinquina et dans beaucoup d'autres produits végétaux.

Digitized by Google

§ 252. — Acide tartrique.

$C^4 H^6 O^6$.

a. État naturel ; emploi en médecine. — Cet acide se rencontre dans une foule de végétaux soit à l'état libre, soit à l'état de sels. L'oseille, le tamarin, le raisin et, par suite, les vins, le poivre noir, etc., en renferment. L'acide tartrique pénètre donc fréquemment dans l'économie humaine, avec les aliments. La plus grande partie y est oxydée ; de petites quantités de ce corps peuvent passer dans les urines et même dans la sueur.

L'acide tartrique sert en médecine au même titre que l'acide citrique (V. § 254, p. 544). Plusieurs tartrates sont d'un emploi très-fréquent. L'acide tartrique, pris en grande quantité, est toxique. On ne connaît qu'un cas d'empoisonnement par cet acide.

b. Préparation. — On retire l'acide tartrique de la crème de tartre des tonneaux de vin, mélange de tartrate acide de potassium et d'un peu de tartrate de calcium. On purifie le tartrate acide de potassium par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, puis on le traite par du carbonate de calcium. Il se précipite du tartrate neutre de calcium, et du tartrate neutre de potassium reste en dissolution :

$$\underbrace{2\,C^4H^4O^6.\,KH}_{\text{Tartrate acide de potassium.}} + \underbrace{Ca\,CO^3}_{\text{Carbonate de calcium.}} = \underbrace{C^4H^4O^6.\,Ca}_{\text{Tartrate neutre de calcium.}} + \underbrace{C^4H^4O^6.\,K^2}_{\text{Tartrate neutre de potassium.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}}$$

On recueille le tartrate de calcium et l'on précipite le tartrate neutre de potassium par du chlorure de calcium. On obtient une nouvelle quantité de tartrate neutre de calcium qu'on ajoute à la première et l'on traite le tout par l'acide sulfurique qui met l'acide tartrique en liberté. On purifie par cristallisation.

c. Isomérie. — L'acide ainsi obtenu dévie à droite la lumière polarisée. Kestner a retiré de certains tartres un acide sans action sur la lumière polarisée, *inactif*. Cet acide, appelé *paratartrique* ou *racémique*, a été dédoublé par Pas-

Digitized by Google

teur en deux autres acides, l'un déviant à droite la lumière polarisée et l'autre la déviant à gauche. Pasteur est arrivé à dédoubler l'acide paratartrique en neutralisant par l'ammoniaque le paratartrate acide de sodium. Il se forme un paratartrate double de sodium et d'ammonium qui se sépare, par cristallisation, en un tartrate double déviant à droite la lumière polarisée, et en un tartrate double la déviant à gauche. Les cristaux du premier de ces sels sont hémièdres à droite, ceux du second hémièdres à gauche. On sépare mécaniquement ces cristaux et l'on isole l'acide qui leur correspond. On obtient ainsi l'acide tartrique droit (ordinaire) et un acide tartrique déviant à gauche la lumière polarisée. En mêlant des dissolutions d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche, ces deux acides se combinent avec dégagement de chaleur et formation d'acide racémique.

D'après ce qui précède, on voit qu'il y a trois modifications de l'acide tartrique :

1° Un acide dextrogyre, dont les cristaux sont hémièdres à droite : c'est l'acide ordinaire (acide tartrique droit) ;

2° Un acide lévogyre, dont les cristaux sont hémièdres à gauche : c'est l'acide tartrique gauche ;

3° Un acide inactif dont la molécule est double et qui peut être dédoublé en acide droit et en acide gauche : c'est l'acide paratartrique ou racémique. Ses cristaux ne présentent pas de facettes hémiédriques.

4° Il faut ajouter à ces trois acides un autre isomère que Pasteur a obtenu en chauffant à 170° le tartrate de cinchonine (droit ou gauche). Cet acide est inactif comme l'acide racémique, mais ne peut pas être dédoublé en acide droit et en acide gauche.

Jungfleisch a démontré récemment que l'acide tartrique droit se convertit en un mélange d'acide paratartrique et d'acide tartrique inactif lorsqu'on le chauffe avec de l'eau et que la quantité de ces deux acides varie avec la température. Les acides paratartrique et tartrique inactif peuvent donc se convertir l'un dans l'autre. S'appuyant sur ce fait, Jungfleisch a pu le premier obtenir artificiellement un corps jouissant du pouvoir rotatoire. Tous les corps doués du pouvoir rotatoire avaient été extraits des tissus des plantes et des animaux. Pour obtenir ce corps, Jungfleisch a fait la synthèse totale de l'acide tartrique en partant du bromure d'éthylène, le transformant en dicyanhydrine (V.

Digitized by Google

Cyanures) et ultérieurement en acide succinique (V. § 244, p. 520). L'acide succinique ainsi obtenu fut lui-même transformé en acide tartrique. Celui-ci, chauffé avec un peu d'eau à 175°, a donné de l'acide paratartrique dédoublable en acide droit et en acide gauche.

L'acide racémique précipite les solutions des sels de calcium (sulfate, chlorure), tandis que l'acide tartrique ordinaire ne les précipite pas. Les autres propriétés chimiques de tous ces acides sont les mêmes. Nous ne nous occuperons plus que de l'acide tartrique ordinaire.

d. Propriétés. — Cet acide cristallise en gros prismes solubles dans $^1/_2$ partie d'eau froide et dans l'alcool. Il fond à 170°. Lorsqu'on chauffe l'acide tartrique, il donne naissance à deux produits pyrogénés : l'acide pyruvique $C^3H^4O^3$ et l'acide pyrotartrique $C^5H^6O^4$.

L'acide tartrique est un acide tétratomique et bibasique. Il peut donc former deux espèces de sels : des tartrates acides $C^4H^4O^4\left\{\begin{matrix}OM'\\OH\end{matrix}\right.$ et des tartrates neutres $C^4H^4O^4\left\{\begin{matrix}OM'\\OM'.\end{matrix}\right.$

e. Caractères. — 1° *L'acide tartrique et les tartrates soumis à la calcination répandent une forte odeur de caramel.*

2° *L'acide tartrique précipite l'eau de chaux à froid* (caract. dist. d'avec l'acide citrique et d'avec l'acide malique). *Le précipité se redissout dans un excès d'acide tartrique, le tartrate acide de calcium étant soluble.* Il ne précipite pas les solutions des sels de calcium (caract. dist. d'avec l'acide oxalique [v. § 245, p. 524]) ; mais le précipité se forme, si l'on neutralise l'acide libre par l'ammoniaque. Le précipité de tartrate de calcium ainsi obtenu est soluble même dans l'acide acétique, tandis que l'oxalate de calcium y est insoluble. Les tartrates alcalins ne précipitent pas le sulfate de calcium (ce n'est qu'à la longue qu'il se dépose du tartrate de calcium), tandis que les oxalates alcalins précipitent immédiatement le sulfate de calcium.

3° *L'acide tartrique en excès précipite le sulfate de potassium ;* il se forme par l'agitation du tartrate acide de potassium peu soluble (caract. dist. d'avec l'acide citrique et l'acide malique).

4° *Le chlorure d'or est réduit à l'ébullition par l'acide tartrique.*

Digitized by Google

§ 253. — Tartrates et émétiques.

Tartrate acide de potassium (crème de tartre). On obtient ce sel en purifiant par cristallisation le *tartre brut* des tonneaux.

C'est un sel blanc qui cristallise en prismes orthorhombiques. Il craque sous la dent, a une saveur acide et est peu soluble dans l'eau. L'alcool ne le dissout pas ; calciné, il se transforme en carbonate noirci par du charbon (flux noir). A cause du peu de solubilité du tartrate acide de potassium, on préfère pour l'emploi médical la crème de tartre soluble. (V. plus bas.)

Tartrate neutre de potassium. On obtient ce sel en neutralisant, par du carbonate de potassium, une solution bouillante de crème de tartre.

Ce sel est soluble dans son poids d'eau et cristallise difficilement. Peu employé en médecine.

Tartrate neutre de potassium et de sodium (sel de Seignette). On prépare ce sel en neutralisant, par du carbonate de sodium, une solution bouillante de crème de tartre. Il cristallise avec quatre molécules d'eau en gros prismes orthorhombiques, et se dissout dans deux parties d'eau froide et dans $^1/_2$ partie d'eau bouillante. Il était fort employé autrefois comme purgatif.

Émétiques. — On appelle émétiques des tartrates doubles dans lesquels la moitié des hydrogènes basiques de l'acide tartrique est remplacée par un métal, l'autre par un groupe oxygéné tel que $(SbO)'$. (V. § 68, p. 202). Ex. :

$$\underbrace{C^4H^4O^6 \begin{cases} K \\ (SbO)' \end{cases}}_{\text{Tartrate stibico-potassique.}} \qquad \underbrace{C^4H^4O^6 \begin{cases} K \\ (BoO)' \end{cases}}_{\text{Tartrate borico-potassique.}} \qquad \underbrace{(C^4H^4O^6)^2 \begin{cases} K^2 \\ (Fe^2O^2)'' \end{cases}}_{\text{Tartrate ferrico-potassique.}}$$

L'antimoine et le bore étant triatomiques et l'oxygène diatomique, les groupes (SbO) et (BoO) fonctionnent comme des radicaux monoatomiques Le ferricum Fe^2 étant hexatomique, le groupement Fe^2O^2 est diatomique et la formule

Digitized by Google

du tartrate ferrico-potassique devra être écrite comme nous l'avons fait plus haut.

Ces émétiques s'obtiennent en faisant bouillir une solution de crème de tartre avec de l'oxyde d'antimoine, de l'oxyde ferrique ou de l'acide borique.

Tartrate stibico-potassique (émétique, tartre stibié). L'émétique est fréquemment employé en médecine en qualité de vomitif et d'hyposthénisant. Appliqué sur la peau, il l'irrite violemment et détermine une éruption pustuleuse. Pris à l'intérieur, à dose élevée, il détermine une inflammation de la muqueuse du tube digestif. Son action vomitive n'est pas due à un effet local sur la muqueuse de l'estomac, car on a observé sur les animaux que ce sel produit le vomissement, alors même qu'on l'introduit dans la circulation par injection intra-veineuse, par exemple. L'émétique s'obtient en beaux cristaux dont la composition est représentée par la formule :

$$\left(C^4H^4O^6\begin{cases}K\\(SbO)\end{cases}\right)^2 + H^2O$$

Ces cristaux s'effleurissent à l'air et perdent complétement leur eau de cristallisation à 100°. Ils se dissolvent dans 2 parties d'eau bouillante et dans 14 parties d'eau froide. Leur solution aqueuse rougit faiblement le papier de tournesol. L'émétique est insoluble dans l'alcool.

Chauffé à 200°, l'émétique perd de l'eau qui se forme aux dépens des deux hydrogènes alcooliques, de l'acide tartrique et de l'oxygène du radical $(SbO)'$ et il reste un corps ayant pour formule $C^4H^2Sb'''KO^6$.

La solution d'émétique se décompose lorsqu'on l'abandonne à elle-même ; il se fait un dépôt blanc d'oxyde d'antimoine.

L'hydrogène sulfuré colore en jaune orangé la solution d'émétique. Il ne se précipite de sulfure d'antimoine qu'en acidulant la liqueur.

La potasse y forme un précipité blanc d'hydrate antimonieux, soluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque trouble à peine la solution étendue et froide d'émétique ; elle précipite en blanc une solution

Digitized by Google

concentrée et bouillante. Le précipité n'est pas soluble dans un excès de réactif.

L'acide chlorhydrique donne dans les solutions d'émétique un précipité blanc d'oxychlorure d'antimoine, soluble dans un excès d'acide.

Les acides sulfurique et azotique précipitent également en blanc les solutions d'émétique.

Le tannin précipite l'émétique en blanc jaunâtre. Il ne faut donc pas administrer l'émétique dans des potions qui renfermeraient des matières astringentes.

Une lame d'étain plongée dans une solution d'émétique en précipite l'antimoine.

L'émétique a causé des empoisonnements. Il faudrait employer, comme contre-poison, le tannin de la noix de galle.

Tartrate borico-potassique (crème de tartre soluble). Cet émétique constitue un corps amorphe. Obtenu par l'évaporation de sa solution aqueuse, il se présente sous forme de fragments transparents. Il se dissout très-bien dans l'eau, a une saveur acide et rougit le tournesol. On s'en sert comme purgatif.

Tartrate ferrico-potassique. Cette substance s'obtient en faisant digérer, à 60° environ, une dissolution de crème de tartre avec du peroxyde de fer.

On filtre, on évapore à consistance sirupeuse et l'on étend la masse en couches minces sur des assiettes que l'on chauffe à l'étuve jusqu'à dessiccation.

Ainsi obtenu, le tartrate ferrico-potassique se présente sous forme de lamelles amorphes, d'un rouge grenat. Il est soluble dans l'eau. On doit le conserver à l'abri de l'humidité. C'est un ferrugineux assez employé. Il constitue la partie essentielle d'une préparation connue sous le nom de *boules de Mars* ou *de Nancy*.

§ 254. — Acide citrique.

$C^6 H^8 O^7$

a. État naturel ; emploi en médecine. — L'acide citrique est très-répandu dans l'économie végétale. On le trouve dans les citrons, les oranges, les groseilles, les framboises, etc.

Digitized by Google

On emploie en médecine l'acide citrique en limonade (limonade citrique). Introduit dans l'économie, il y est brûlé et transformé en anhydride carbonique. Aussi les urines deviennent-elles alcalines après l'ingestion de quantités un peu fortes d'acide citrique, par suite de l'élimination de carbonates alcalins.

b. Préparation. — On extrait cet acide du jus de citron. Lorsque celui-ci commence à fermenter (la fermentation détermine la séparation des matières mucilagineuses), on le neutralise par la chaux, on décompose le citrate de calcium formé par l'acide sulfurique, et l'on purifie par cristallisation l'acide citrique obtenu.

L'acide citrique ne doit pas renfermer d'acide sulfurique. Quelquefois on mélange de l'acide tartrique à l'acide citrique. La fraude est facile à reconnaître. (V. *Caractères de l'acide tartrique.*)

c. Propriétés. — L'acide citrique se présente sous forme de gros prismes rhomboïdaux incolores et d'une saveur très-acide. Il se dissout dans son poids environ d'eau froide. La solution se recouvre rapidement de moisissures. L'acide citrique est également soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé à 100°, il fond; à 175° il perd de l'eau et se transforme en un produit pyrogéné, l'acide aconitique $C^6 H^4 O^6$, identique avec l'acide que l'on extrait de l'aconit. Chauffé davantage, il perd de l'anhydride carbonique et se transforme en deux acides isomériques (acides itaconique et citraconique).

L'acide citrique est un acide tribasique. Il peut donc donner trois séries de sels.

d. Caractères. —1° *La solution d'acide citrique ne précipite pas à froid lorsqu'on la neutralise par l'eau de chaux,* mais à l'ébullition il se forme un précipité qui se redissout par le refroidissement (car. dist. d'avec l'acide tartrique, [V. § 252, p. 541]). Le précipité de citrate de calcium se dissout dans la potasse.

2° *L'acide citrique, exactement neutralisé par de la potasse ou de l'ammoniaque, et les citrates alcalins précipitent le chlorure de calcium lorsque les liqueurs ne sont pas trop étendues.* Le précipité se forme à l'ébullition même dans des liqueurs étendues.

3° *Il ne précipite pas le sulfate de potassium* (car. dist. d'avec l'acide tartrique).

Digitized by Google

§ 255. — Citrates.

Plusieurs citrates métalliques sont employés en médecine.

Le *citrate de magnésium* est un purgatif dont la saveur est moins désagréable que celle des autres sels de magnésium.

On le prépare en saturant une solution d'acide citrique par du carbonate de magnésium. Il faut éviter l'élévation de la température pendant la réaction; sans cette précaution, on obtient un citrate basique insoluble.

Le citrate de magnésium est un sel blanc, soluble dans l'eau. Il cristallise difficilement.

Le *citrate de fer et d'ammonium* s'emploie comme le tartrate ferrico-potassique.

On le prépare en faisant digérer de l'acide citrique avec de l'hydrate ferrique et ajoutant de l'ammoniaque. On filtre, on évapore à consistance sirupeuse et on étend la liqueur en couche mince sur des assiettes. On dessèche à l'étuve.

Le citrate de fer ammoniacal est incristallisable. Il se présente sous forme de paillettes d'un brun-rouge. Il est soluble dans l'eau.

On emploie aussi quelquefois en médecine, comme purgatif, le *citrate de sodium*, et le *citrate double de fer et de magnésium* comme ferrugineux. Ce sel n'amène pas la constipation, comme la plupart des ferrugineux.

ACIDES NON SÉRIÉS.

§ 256. — Acide cholalique.

$C^{24} H^{40} O^{5}$.

a. État naturel. — L'acide cholalique ne se trouve pas dans la bile fraîche; mais, d'après Hoppe-Seyler, cet acide existe, en petite quantité, dans le contenu du gros intestin, les fèces et même dans l'urine dans certains cas d'ictère.

b. Préparation. — L'acide cholalique est un produit du dédoublement sous l'influence des acides, des bases et des

Digitized by Google

ferments, des acides glycocholique et taurocholique qui se rencontrent dans la bile.

On le prépare en faisant bouillir, pendant 12 à 24 heures, de la bile avec une dissolution saturée à chaud de baryte. Le liquide est sursaturé par de l'acide chlorhydrique qui précipite l'acide cholalique; on lave cet acide avec de l'eau, on le redissout dans une lessive de soude et on le précipite une seconde fois par l'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé et mis pendant quelques jours en contact d'éther qui rend la masse cristalline. On décante l'éther, on exprime la masse, on la dissout dans l'alcool chaud et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'un léger trouble commence à se former. On abandonne alors la liqueur au refroidissement; l'acide cholalique se dépose en cristaux.

c. Propriétés. — 1° Physiques. — L'acide cholalique est un corps blanc d'une saveur très-amère avec un arrière-goût sucré. Il existe à l'état amorphe et à l'état cristallisé.

A l'état amorphe il est cireux, plastique, un peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther et en toute proportion dans l'alcool.

En abandonnant à elle-même une solution d'acide cholalique amorphe dans l'éther, on obtient des prismes à quatre pans avec deux faces pyramidales à chaque extrémité. Ces cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation. Par le refroidissement de la solution d'acide cholalique dans l'alcool bouillant, il se dépose des octaèdres ou des tétraèdres qui renferment 2,5 molécules d'eau de cristallisation.

Les cristaux d'acide cholalique sont transparents, insolubles dans l'eau, solubles seulement dans 27 parties d'éther, facilement solubles dans l'alcool, mais plus en toute proportion, comme l'acide amorphe.

Lorsqu'on dissout l'acide cholalique amorphe dans l'alcool absolu et qu'on abandonne la solution, on obtient bientôt des croûtes constituées par de petits prismes d'acide cholalique. Ces cristaux sont exempts d'eau de cristallisation.

L'acide cholalique dévie à droite la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire de l'acide cholalique renfermant 2,5 molécules d'eau de cristallisation est de 35°.

2° Chimiques. — Lorsqu'on chauffe l'acide cholalique vers 200° ou lorsqu'on le fait bouillir longtemps avec les acides, il se transforme, en perdant deux molécules d'eau, en un corps résineux, la *dyslysine* $C^{24}H^{36}O^{3}$. Cette substance se trouve, en petite quantité, dans le contenu des intestins et

Digitized by Google

dans les fèces. Elle est insoluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther, mais elle se dissout dans les solutions d'acide cholalique et de cholalates. En la faisant bouillir avec une solution alcoolique de potasse, elle reprend deux molécules d'eau et régénère l'acide cholalique. Elle donne, avec la solution de sucre et l'acide sulfurique, la réaction de Pettenkofer. (V. plus bas.)

L'acide cholalique est un acide monobasique; sa solution alcoolique rougit le tournesol. Il se dissout dans les alcalis et décompose à chaud les carbonates en déplaçant l'anhydride carbonique.

Les cholalates alcalins sont solubles en toutes proportions dans l'eau. Les solutions concentrées de potasse ou de car-

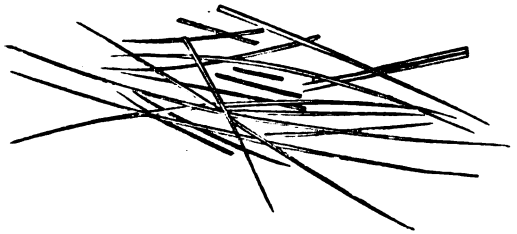


Fig. 64. — Cholalate de calcium.

bonate de potassium précipitent les cholalates alcalins de leur solution dans l'eau Ces sels sont également solubles dans l'alcool et cristallisent par évaporation de leur solution dans ce liquide. Les cholalates de plomb et d'argent sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

Fig. 65. — Cholalate de calcium.

Le cholalate de calcium est également insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. On trouve quelquefois ce sel dans les concrétions des ruminants. Il forme souvent des couches terreuses formées de fines aiguilles cristallines enchevêtrées. (V. *fig.* 64.)

Par évaporation de sa solution alcoolique, le cholalate de calcium se dépose en aiguilles tantôt effilées à leurs deux extrémités, tantôt obtuses. (V. *fig.* 65.) (Frerichs.)

d. Caractères. — *Lorsqu'on ajoute à la solution aqueuse*

Digitized by Google

d'acide cholalique quelques gouttes d'une solution de sucre de canne et un peu d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la température se soit élevée à 50°-70°, le liquide se colore en rouge pourpre. (Réaction de Pettenkofer.) Tous les acides biliaires donnent la réaction de Pettenkofer.

Les matières albuminoïdes, l'acide oléique, l'alcool amylique sont préjudiciables à la réaction, car ils développent une coloration propre.

Les solutions alcooliques de la matière colorante obtenue par le mélange de sucre et d'acide sulfurique sur les acides biliaires, présentent, lorsqu'on les examine au spectroscope, une bande d'absorption entre D et E, une autre à gauche de F. Ce caractère est spécial à la substance colorée obtenue avec les acides biliaires.

On ne confondra pas l'acide cholalique avec les acides glyco- et taurocholique qui sont des substances azotées. (V. ces mots.)

e. Physiologie. — La décomposition des acides glyco- et taurocholique en acide cholalique sous l'influence des bases, des ferments et pendant leur putréfaction, permet de comprendre le fait de la présence de l'acide cholalique dans l'intestin et dans les fèces.

On trouve dans la bile du porc deux acides biliaires qui diffèrent des acides glycocholique et taurocholique. Ces acides portent le nom d'acides *hyocholique* et *hyotaurocholique*. Ils se dédoublent, comme les acides de la bile de l'homme, le premier en glycocolle et en un acide analogue à l'acide cholalique, l'acide *hyocholalique* $C^{25}H^{40}O^{4}$, le second en taurine et en acide hyocholalique.

Dans la bile d'oie se trouve un acide auquel on a donné le nom d'acide *chénotaurocholique*. Ce corps se dédouble en taurine et en acide *chénocholalique* $C^{27}H^{44}O^{4}$, homologue de l'acide hyocholalique.

A ces acides hyocholalique et chénocholalique correspondent des anhydrides analogues à la dyslysine. La dyslysine, qui correspond au premier de ces acides, a pour formule $C^{25}H^{38}O^{3}$; celle qui correspond à l'acide chénocholalique a pour formule $C^{27}H^{42}O^{3}$.

Dans les bézoards orientaux on a trouvé un acide $C^{30}H^{36}O^{4}$ auquel on a donné le nom d'acide *lithofellinique*.

Tous ces acides donnent une coloration rouge avec le réactif de Pettenkofer.

Digitized by Google

4e FAMILLE. — ALDÉHYDES.

§ 257. — ALDÉHYDES EN GÉNÉRAL.

a. Définition. — *Les aldéhydes sont des hydrures de radicaux d'acides.* Lippmann est, en effet, arrivé à remplacer le chlore d'un chlorure de radical d'acide par l'hydrogène et a obtenu ainsi l'aldéhyde correspondant à l'acide.

$$\underbrace{C^6H^5.CO.Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{C^6H^5.CO.H.}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}}$$

Réciproquement, les aldéhydes traitées par un courant de chlore donnent, entre autres produits, le chlorure du radical d'acide (Würtz).

$$\underbrace{C^2H^3O.H}_{\text{Aldéhyde ordinaire.}} + \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{C^2H^3O.Cl.}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}$$

b. Fonction. — Les aldéhydes jouissent toutes des propriétés caractéristiques suivantes :

1° Elles dérivent des alcools primaires par oxydation incomplète;

2° Elles régénèrent les alcools primaires sous l'influence de l'hydrogène naissant;

3° Elles fixent de l'oxygène, sous l'influence des agents d'oxydation, en produisant un acide.

Nous avons vu que les acides renferment le groupement caractéristique $(O = C - OH')$; les aldéhydes renferment *le groupement* $(O = C - H)'$ *qui est caractéristique pour la fonction aldéhyde.*

c. Division. — D'après ce qui vient d'être dit, les aldéhydes sont des corps intermédiaires entre les alcools et les acides. Elles diffèrent des alcools par deux atomes d'hydrogène en moins, et des acides par un atome d'oxygène en moins :

$$\underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool éthylique.}} \qquad \underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde ordinaire.}} \qquad \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}}$$

Digitized by Google

A chaque alcool ou à chaque acide correspond donc une aldéhyde. On comprend facilement qu'aux alcools deux fois primaires correspondront deux aldéhydes, de même qu'à ces alcools correspondent deux acides, etc. L'une de ces aldéhydes sera un composé à fonction mixte, aldéhyde-alcool, de même que les premiers acides dérivés des glycols sont des acides-alcools. L'autre sera un composé jouissant deux fois de la fonction aldéhyde. On connaît de même d'autres aldéhydes à fonction mixte, des aldéhydes-acides, par exemple. Les glycols qui ne sont pas deux fois primaires ne peuvent donner qu'une seule aldéhyde, de même qu'ils ne peuvent donner qu'un seul acide. On connaît aussi un composé à la fois aldéhyde et alcool secondaire, c'est l'aldol de Würtz.

On trouvera plus loin la liste des principales aldéhydes dérivées des alcools monoatomiques. On ne connaît qu'un petit nombre d'aldéhydes dérivées des alcools polyatomiques, et l'étude de ces composés est peu importante pour le médecin.

Je me bornerai à décrire spécialement l'aldéhyde ordinaire qui est, pour ainsi dire, le type de ces composés, le chloral et l'aldéhyde benzoïque.

LISTE DES PRINCIPALES ALDÉHYDES :

SÉRIES.	TERMES.	ALDÉHYDES.	POINTS d'ébullition.	
—	—	—	—	
$C^n H^{2n} O$	2	Acétique.	21°	Le chloral est l'aldéhyde correspondant à l'acide trichloracétique.
	3	Propionique.	46°	
		Butylique.	74°	
$C^n H^{2n-2} O$	3	Acrylique.	53°	Cette aldéhyde porte aussi le nom d'acroléine. (V. § 201, p. 424.)
$C^n H^{2n-8} O$	7	Benzoïque.	180°	Essence d'amandes amères.
	10	Cuminique.	237°	L'essence de cumin est un mélange de cymène (V. § 192, p. 383) et d'aldéhyde cuminique.
$C^n H^{2n-10} O$	9	Cinnamique.		Cette aldéhyde existe dans l'essence de cannelle.

Digitized by Google

L'aldéhyde salicylique (hydrure de salicyle) est un composé à fonction mixte (aldéhyde-phénol), on l'obtient par l'oxydation de la saligénine qui est un alcool-phénol. Cette aldéhyde se trouve dans l'essence de Reine-des-Prés.

§ 258. — Aldéhyde.

C^2H^4O.

Synonymie: Hydrure d'acétyle.

a. Modes de production et préparation. — On obtient l'aldéhyde :

1° *En oxydant l'alcool éthylique.*

$$2\,C^2H^5.OH + O^2 = 2\,H^2O + 2\,C^2H^3O.H$$

2° *En soumettant à la distillation un mélange intime d'acétate et de formiate de calcium.* (V. § 226, p. 479.)

$$\underbrace{(C^2H^3O^2)^2Ca}_{\text{Acétate de calcium.}} + \underbrace{(CHO^2)^2Ca}_{\text{Formiate de calcium.}} = \underbrace{2\,CO^3Ca}_{\text{Carbonate de calcium.}} + \underbrace{C^2H^3O.H}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Les autres aldéhydes s'obtiennent d'une façon analogue. Ces deux modes de production sont, en effet, tout à fait généraux.

Pour préparer l'aldéhyde, on oxyde l'alcool ordinaire à l'aide d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. (V. § 23, p. 78.)

On recueille les produits volatils dans de l'éther anhydre fortement refroidi, puis on dirige dans l'éther chargé d'aldéhyde un courant de gaz ammoniac sec. Des cristaux d'aldéhyde-ammoniaque, insolubles dans l'éther, ne tardent pas à se déposer. On les recueille et on les fait sécher à l'air libre. Puis on les décompose dans un petit appareil distillatoire par de l'acide sulfurique qui fixe l'ammoniaque. L'aldéhyde passe à la distillation.

b. Propriétés. 1° Physiques. — L'aldéhyde est un liquide incolore, d'une odeur particulière. Sa densité à 0° est de 0,805. Elle bout à 21° et se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther.

2° Chimiques. — 1° L'aldéhyde, sous l'influence des

Digitized by Google

agents d'oxydation, même par le fait de son exposition à l'air, fixe un atome d'oxygène et se transforme en acide acétique.

$$\underbrace{2\,C^2H^3O.H}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}}$$

Cette propriété de l'aldéhyde en fait un puissant agent réducteur. Elle réduit l'azotate d'argent additionné de quelques gouttes d'ammoniaque.

2° En chauffant l'aldéhyde avec de la potasse alcoolique ou de la chaux éteinte, il se forme en même temps l'acide et l'alcool qui correspondent à l'aldéhyde. (V. § 196, p. 401.)

3° L'hydrogène naissant se fixe sur l'aldéhyde et la transforme en alcool. (Würtz.)

$$\underbrace{C^2H^3O.H}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}}$$

4° Lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome sur l'aldéhyde, il se forme du chlorure ou du bromure d'acétyle. (V. § 257, p. 550.)

5° L'aldéhyde s'unit aux sulfites acides alcalins, tels que le sulfite acide de sodium SO^3HNa, molécule à molécule. Les composés ainsi formés sont bien cristallisés et solubles dans l'eau.

6° L'aldéhyde se combine aussi avec le gaz ammoniac sec; l'aldéhyde-ammoniaque est soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Les acides la décomposent facilement.

7° L'aldéhyde, en présence de l'acide cyanhydrique, de l'eau et de l'acide chlorhydrique, donne naissance simultanément à une amine-acide, l'alanine, et à l'acide diatomique et monobasique correspondant. (V. § 240, p. 510.)

$$\underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{CAzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^3H^7AzO^2}_{\text{Alanine.}}$$

8° L'aldéhyde, soumise à l'influence d'une solution aqueuse de potasse, se résinifie.

Toutes les aldéhydes, homologues de l'aldéhyde ordinaire, possèdent les mêmes propriétés.

Digitized by Google

On se sert plus spécialement de la propriété que possèdent les aldéhydes de se combiner avec le sulfite acide de sodium, pour reconnaître si un corps possède ou non la fonction aldéhyde. Cette réaction est, en effet, très-générale.

§ 259. — Chloral.

$C^2Cl^3O.H$.

Découvert par Liebig en 1832. — Employé pour la première fois, comme médicament, en 1860, par O. Liebreich. — *Synonymie :* Hydrure de trichloracétyle.

a. Emploi en médecine. — Le chloral est aujourd'hui fréquemment prescrit comme hypnotique et sédatif. On l'a employé aussi contre le tétanos. On se sert exclusivement, en médecine, de l'hydrate de chloral. D'après Personne, le chloral se transforme dans le sang, sous l'influence des carbonates alcalins, en chloroforme et en acide formique.

b. Préparation. — *Le chloral s'obtient en faisant agir le chlore sec sur l'alcool absolu.* On fait passer un courant de chlore dans de l'alcool absolu refroidi à 0°. Quand l'absorption se ralentit, on laisse le liquide s'échauffer; finalement on chauffe le ballon qui renferme l'alcool, tout en continuant l'action du chlore. Lorsque le liquide, presque bouillant, paraît ne plus agir sur le chlore, ce qui arrive au bout de 12 à 15 heures, on arrête l'opération. On agite le produit avec de l'acide sulfurique et on le distille sur ce corps. Cette opération a pour but de transformer en éther l'alcool non attaqué et de fixer l'eau qui souille le chloral brut. Le produit volatil obtenu est soumis à une nouvelle distillation sur de la chaux vive en poudre, qui fixe l'acide chlorhydrique que renferme toujours le chloral brut. On recueille le liquide qui passe entre 94° et 99°.

c. Propriétés. 1° Physiques. — Le chloral anhydre est un liquide incolore, d'une odeur éthérée pénétrante. Il bout à 95°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Abandonné à l'air humide, ou mélangé avec de l'eau, le chloral anhydre s'hydrate. L'hydrate de chloral $C^2Cl^3O.H + H^2O$ est blanc, bien cristallisé, d'aspect saccharoïde. Son odeur est plus faible que celle du chloral anhydre; sa

Digitized by Google

saveur est désagréable. Il fond à 46° et entre en ébullition à 120°. Il se sublime lentement à la température ordinaire. Il est très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on le distille avec de l'acide sulfurique, l'hydrate de chloral perd de l'eau et repasse à l'état de chloral anhydre.

2° Chimiques. — Le chloral est une aldéhyde : c'est l'hydrure de trichloracétyle. L'hydrogène naissant lui enlève le chlore et le transforme en aldéhyde ordinaire :

$$\underbrace{C^2Cl^3O.H}_{\text{Chloral.}} + \underbrace{3\,H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{3\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{C^2H^3O.H}_{\text{Aldéhyde ordinaire.}}$$

Comme les aldéhydes, le chloral forme des combinaisons cristallisées avec le sulfite acide de sodium ; comme elles, il fournit un acide, l'acide trichloracétique (V. § 226, p. 479), sous l'influence des agents d'oxydation.

$$\underbrace{2\,C^2Cl^3O.H}_{\text{Chloral.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,C^2Cl^3O.OH}_{\text{Acide trichloracétique.}}$$

Les alcalis dédoublent le chloral anhydre ou hydraté en chloroforme et en formiate alcalin :

$$\underbrace{C^2Cl^3O.H}_{\text{Chloral.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{CHCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{CHO.OK}_{\text{Formiate de potassium.}}$$

Comme l'aldéhyde, le chloral réduit l'azotate d'argent additionné de quelques gouttes d'ammoniaque.

§ 260. — Aldéhyde benzoïque.

C^7H^6O.

a. Emploi en médecine. — L'essence d'amandes amères, telle que la fournit le procédé de préparation du Codex, est de l'aldéhyde benzoïque combinée avec une certaine quantité d'acide prussique auquel elle doit son action toxique. On trouve cette essence dans les eaux distillées d'amandes

Digitized by Google

amères, de laurier-cerise, dans le looch blanc, le sirop d'orgeat, etc. Cette essence n'est pas employée à l'état de pureté en médecine. On s'en sert comme aromate.

b. Préparation. — L'essence d'amandes amères ne préexiste pas dans les amandes. Elle résulte du dédoublement d'un principe azoté que renferment les amandes amères, l'amygdaline. (V. ce mot.)

Pour la préparer, on soumet les amandes amères, privées par expression de leur huile fixe, à l'action de l'eau tiède. Après 24 heures de macération, on distille; l'essence passe avec la vapeur d'eau et gagne le fond du récipient.

Pour obtenir l'hydrure de benzoyle pur, on agite l'essence d'amandes amères avec une solution concentrée de sulfite acide de sodium. Au bout de quelques jours, la combinaison de l'aldéhyde avec le sulfite acide de sodium cristallise. On recueille ces cristaux, on les dissout dans l'eau bouillante et on les décompose au moyen de la soude caustique; l'aldéhyde est mise en liberté. On la sépare, par décantation, de la partie aqueuse et on la rectifie sur du chlorure de calcium qui la dessèche.

L'aldéhyde benzoïque a aussi été obtenue par oxydation de l'alcool benzylique.

c. Propriétés. — L'hydrure de benzoyle est un liquide incolore, réfringent, d'une saveur brûlante, d'une odeur amère. Il bout à 180° et se dissout dans 30 parties d'eau froide.

Au contact de l'oxygène de l'air, il s'oxyde et se transforme en acide benzoïque.

d. Impuretés. — On ajoute souvent à l'essence d'amandes amères de la nitrobenzine (V. § 192, p. 379), qu'on désigne dans le commerce sous le nom d'*essence de mirbane*.

La nitrobenzine est un liquide jaunâtre qui bout à 219° et possède l'odeur agréable de l'essence d'amandes amères. Elle est toxique. Quelquefois on vend, sous le nom d'essence d'amandes amères, de l'essence de mirbane pure.

On découvre cette fraude en traitant l'essence suspecte par une dissolution concentrée de sulfite acide de sodium. L'hydrure de benzoyle forme avec ce sel une combinaison soluble, tandis que l'essence de mirbane vient former à la surface du liquide une couche huileuse.

On peut aussi convertir la nitrobenzine en aniline (V. ce mot), à l'aide de l'acide acétique et du fer, et caractériser l'aniline formée.

Digitized by Google

§ 261. — ACÉTONES.

a. Définition. — *Les acétones sont des composés formés par l'union d'un radical d'acide avec un radical d'alcool.* Les acétones se rapprochent des aldéhydes :

$$\underbrace{C^2H^3O.H}_{\text{Hydrure d'acétyle. (Aldéhyde.)}} \qquad \underbrace{C^2H^3O.CH^3}_{\text{Méthylure d'acétyle. (Acétone.)}}$$

On voit, d'après les formules de l'aldéhyde et de l'acétone ordinaire, que ce dernier corps représente de l'aldéhyde dont l'hydrogène, qui ne fait pas partie du radical de l'acide, est remplacé par le radical méthyle.

Le radical acétyle ayant pour constitution $\left(\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \end{matrix}\right)$, l'acétone est donc : $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ \| \\ CH^3 \end{matrix}$.

Les acétones, d'après cette formule, résultent de la combinaison du groupement diatomique $\begin{matrix} | \\ C = O \\ | \end{matrix}$ avec deux radicaux alcooliques qui peuvent être identiques ou différents.

Le groupement $(C\,O)''$ *est caractéristique pour la fonction acétone.*

Cette constitution des acétones est prouvée par l'expérience. On sait que l'oxyde de carbone fixe, sous l'influence des rayons solaires, deux atomes de chlore et donne naissance à de l'oxychlorure de carbone $CO\,Cl^2$. (V. § 78, p. 220.) Cet oxychlorure de carbone fournit de l'acétone ordinaire, lorsqu'on le fait agir sur le sodium-méthyle :

$$\underbrace{\begin{matrix} Cl \\ | \\ CO \\ | \\ Cl \end{matrix}}_{\text{Oxychlorure de carbone.}} + \underbrace{2\,(Na\,CH^3)}_{\text{Sodium-méthyle.}} = \underbrace{2\,Cl\,Na}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}}_{\text{Acétone.}}$$

On donne le nom d'*acétones mixtes* aux acétones dans lesquelles le groupement $(CO)''$ est saturé par deux radicaux alcooliques différents.

Digitized by Google

On désigne les acétones en faisant précéder le mot acétone par le nom des deux radicaux alcooliques unis au groupement CO. Ex :

$$CO\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} \qquad CO\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\end{cases} \qquad CO\begin{cases}C^3H^7\\C^2H^5\end{cases}$$

Diméthylacétone. (Acétone ordinaire.) — Ethylméthylacétone. — Propyléthylacétone.

b. Fonction. — Les acétones sont caractérisées par les propriétés suivantes qui les rapprochent et les distinguent à la fois des aldéhydes. (V. § 257, p. 550.)

1° Elles dérivent des alcools *secondaires* par oxydation.

2° Elles régénèrent les alcools secondaires sous l'influence de l'hydrogène naissant. (V. § 195, p. 398.)

3° Elles ne fixent pas d'oxygène sous l'influence des agents d'oxydation. Dans ce cas, la molécule se détruit et deux acides prennent naissance. Le groupe CO reste uni au radical alcoolique le moins riche en carbone. Dans l'oxydation des alcools tertiaires, le radical alcoolique le moins riche en carbone reste également réuni au carbone auquel sont fixés les radicaux alcooliques. (V. § 195, p. 398.)

$$CO\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases} + O^3 = C^2H^3O.OH + C^3H^5O.OH$$

Méthylpropylacétone. — Oxygène. — Acide acétique. — Acide propionique.

L'acétone ordinaire est le type des acétones. Elle sera décrite spécialement.

On connaît des acétones à fonction mixte, notamment des acétones-acides. On a nommé ces corps *acides acétoniques*.

L'acide pyruvique et l'acide mésoxalique sont des acides acétoniques. Ils ont pour formule :

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\CO\\|\\CO.OH\end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c}CO.OH\\|\\CO\\|\\CO.OH\end{array}$$

Acide pyruvique. — Acide mésoxalique.

Digitized by Google

§ 262. — Acétone.

C^3H^6O.

a. État naturel. — Markownikoff a constaté la présence de l'acétone dans l'urine des diabétiques.

b. Modes de production et préparation. — On obtient l'acétone :

1° En oxydant l'alcool propylique secondaire (V. § 195, p. 397) ;

2° En soumettant à la distillation de l'acétate de calcium sec. (V. § 226, p. 479.)

Les autres acétones s'obtiennent d'une façon analogue. Les acétones mixtes s'obtiennent en soumettant à la distillation un mélange des sels de calcium de deux acides différents. Le dernier mode de production des acétones se confond avec un des modes de production des aldéhydes. (V. § 226, p. 479.)

Pour obtenir de l'acétone pure, on rectifie, sur du chlorure de calcium, le produit de la distillation de l'acétate de calcium et on recueille ce qui passe entre 50° et 60°. Par une nouvelle distillation, on obtient de l'acétone pure bouillant à 56°.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acétone est un liquide incolore, d'une odeur éthérée. Elle bout à 56°. Sa densité est de 0,814. Elle se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther.

2° Chimiques. — L'acétone, comme nous l'avons vu, ne fixe pas d'oxygène, mais se détruit sous l'influence des agents d'oxydation et se convertit en alcool propylique secondaire sous l'influence de l'hydrogène naissant. Elle se combine, comme les aldéhydes, avec le sulfite acide de sodium. Les acétones qui ne renferment pas le radical méthyle ne se combinent que très-difficilement avec les bisulfites alcalins.

§ 263. — Camphres.

a. Constitution. — La constitution des camphres est encore inconnue. Ces composés paraissent être des produits

Digitized by Google

d'addition de la série aromatique. Le *camphre de Bornéo* ou *Bornéol* $C^{10}H^{18}O$, qui s'extrait du *Dryobalanops camphora*, se comporte comme un alcool monoatomique. Le *camphre du Japon* ou *camphre des laurinées* $C^{10}H^{16}O$ se présente comme l'aldéhyde ou l'acétone du bornéol, suivant qu'on considère celui-ci comme un alcool primaire ou comme un alcool secondaire.

b. Emploi en médecine. — On n'emploie en médecine que le camphre des laurinées. A faible dose, le camphre passe pour sédatif et antispasmodique. On l'emploie journellement à l'extérieur, en solution dans l'alcool (alcool camphré), dans l'huile (huile camphrée), comme sédatif. Le camphre est un antiseptique utile. On panse souvent les plaies de mauvaise nature avec de la poudre de camphre.

c. Extraction. — Le camphre s'extrait du *Laurus camphora*, arbre qui croît en Chine et au Japon, en soumettant à la distillation avec l'eau le bois de l'arbre, préalablement fendu en éclats. On condense les vapeurs dans des chapiteaux en paille de riz. Le camphre se dépose sur la paille en cristaux grisâtres qu'on purifie, par sublimation, en Europe.

d. Propriétés. — Le camphre est un corps solide, blanc, demi-transparent. Sa saveur est amère et brûlante; son odeur est forte et particulière. Il fond à 175° et bout à 204°. Sa tension de vapeur est considérable déjà à la température ordinaire. Aussi le camphre se sublime-t-il en tables hexagonales dans les vases où on le conserve. La densité du camphre est égale à celle de l'eau à 0°. A 10°, elle n'est plus que 0,992.

Le camphre est presque insoluble dans l'eau. Lorsqu'on projette sur l'eau de petits morceaux de camphre, ils sont aussitôt animés d'un mouvement giratoire très-rapide, par suite de la volatilisation du camphre. La moindre trace de graisse arrête ce mouvement.

Le camphre se dissout avec facilité dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les huiles grasses. La solution alcoolique est précipitée par l'eau.

Digitized by Google

5e FAMILLE. — ÉTHERS.

§ 264. — ÉTHERS EN GÉNÉRAL.

Sous le nom d'éthers, on comprend deux classes différentes de composés. Les uns, *éthers salins*, proviennent de l'action des acides sur les alcools, avec élimination d'eau ; les autres, *éthers oxydes*, dérivent de deux molécules d'alcool, moins une molécule d'eau. Les éthers salins présentent une grande analogie avec les sels ; les éthers oxydes sont aux éthers salins ce que les oxydes métalliques sont aux sels métalliques. (V. § 26, p. 101.) Les éthers oxydes se divisent eux-mêmes en éthers proprement dits et en éthers mixtes. (V. § 276, p. 580.)

§ 265. — Éthers salins.

a. Définition. — *Les éthers salins sont des acides dont l'hydrogène a été remplacé par un radical d'alcool.* Ils sont comparables aux sels. Ex. :

$\underbrace{ClH}$	$\underbrace{C^2H^3O.OH}$
Acide chlorhydrique.	Acide acétique.
$\underbrace{ClNa}$	$\underbrace{C^2H^3O.ONa}$
Chlorure de sodium. (Sel.)	Acétate de sodium. (Sel.)
$\underbrace{ClC^2H^5}$	$\underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5}$
Chlorure d'éthyle. (Éther.)	Acétate d'éthyle. (Éther.)

Les éthers dérivés des hydracides ont été nommés *éthers simples ;* les éthers dérivés des oxacides portent le nom d'*éthers composés.* Ces derniers peuvent être envisagés ou bien comme des acides dont l'hydrogène basique a été remplacé

Digitized by Google

par un radical d'alcool, ou comme des alcools dont l'hydrogène de l'oxhydryle a été remplacé par un radical d'acide. Ex. :

$$\underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} \qquad \underbrace{C^2H^5.OH.}_{\text{Alcool.}}$$

$$\underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5}_{\text{Acétate d'éthyle.}} \qquad \underbrace{C^2H^5.OC^2H^3O}_{\text{Acétate d'éthyle.}}$$

Il nous arrivera, pour formuler un éther, de remplacer tantôt un hydrogène alcoolique par un radical d'acide, tantôt l'hydrogène basique d'un acide par un radical d'alcool.

b. Fonction. — Les éthers salins ont pour propriété essentielle de pouvoir se dédoubler, dans certaines circonstances, en fixant de l'eau, en leur acide et en leur alcool. On donne le nom de *saponification* à ce dédoublement des éthers.

c. Division. — Les acides monobasiques ne peuvent donner avec les alcools monoatomiques qu'un seul éther. Il y a dans ce cas élimination d'une molécule d'eau.

$$\underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5}_{\text{Acétate d'éthyle.}}$$

Les acides polybasiques peuvent donner avec les alcools monoatomiques plusieurs espèces d'éthers. Ainsi, à l'acide sulfurique correspondent deux éthers qui ont respectivement pour formule générale :

$$SO^4\begin{cases}R'\\H\end{cases} \quad \text{et} \quad SO^4\begin{cases}R'\\R''\end{cases}$$

R′ désignant un radical alcoolique monoatomique. La première de ces formules représente un *éther acide,* car elle renferme encore un hydrogène basique, c'est-à-dire remplaçable par un métal ou par un autre radical d'alcool. $SO^4\begin{cases}R'\\R'\end{cases}$ est un *éther neutre.* Les éthers acides et les éthers

Digitized by Google

neutres sont comparables aux sels acides et aux sels neutres. A l'acide phosphorique tribasique correspondent trois éthers. On peut, par exemple, traiter l'acide phosphorique par une seule molécule d'alcool :

$$\underbrace{\begin{matrix} & \diagup OH \\ PhO- & -OH \\ & \diagdown OH \end{matrix}}_{\text{Acide phosphorique.}} + \underbrace{C^2H^5.\,OH}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{matrix} & \diagup OC^2H^5 \\ PhO- & -OH \\ & \diagdown OH \end{matrix}}_{\text{Phosphate monoéthylique.}}$$

On obtient, dans ce cas, un phosphate monoéthylique. Cet éther est encore un acide bibasique. On le nomme acide éthylphosphorique.

Si la réaction se passe entre une molécule d'acide phosphorique et deux molécules d'alcool, il se forme un phosphate diéthylique, avec élimination de deux molécules d'eau. Le phosphate diéthylique $PhO^4.\,H.\,(C^2H^5)^2$ est encore un acide monobasique. Il porte le nom d'acide diéthylphosphorique.

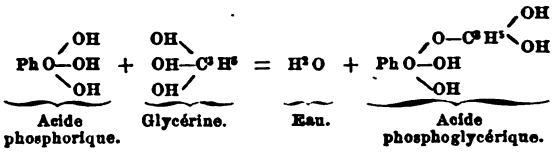
En général, lorsque la réaction se passe entre un acide polybasique et *n* molécules d'alcool, il y a élimination de *n* molécules d'eau, en même temps qu'il se forme un éther.

Les alcools polyatomiques donnent également plusieurs espèces d'éthers avec les acides monobasiques. On connaît, par exemple, une monoacétine et une diacétine du glycol. La glycérine donne naissance à trois espèces d'éthers, etc. (V. § 195, p. 395 et 396.) Lorsque les atomes d'hydrogène des oxhydryles de l'alcool ne sont remplacés que partiellement par des radicaux d'acides, les éthers obtenus sont des éthers à fonction mixte, des éthers-alcools. Ils renferment encore, en effet, un ou plusieurs oxhydryles alcooliques. On donne le nom de *glycérides* aux éthers de la glycérine.

Enfin, lorsque la réaction se passe entre des acides polybasiques et des alcools polyatomiques, on obtient un plus grand nombre encore d'éthers. Quelques-uns de ces éthers sont à la fois des éthers, des alcools et des acides. Si l'on fait agir, par exemple, une molécule d'acide phosphorique sur une molécule de glycérine, on obtient un éther qui est

Digitized by Google

encore alcool diatomique et acide bibasique, comme le fait comprendre la formule suivante :



d. Préparation. — I. *Éthers simples.* Les éthers simples s'obtiennent :

1° *En faisant agir les hydracides du chlore, du brome ou de l'iode sur les alcools.*

$$C^2H^5.OH + HCl = H^2O + C^2H^5.Cl.$$

2° *En substituant le chlore ou le brome à l'hydrogène des hydrures des radicaux alcooliques* (carbures). [V. § 185, p. 371.]

3° *En traitant les alcools par les chlorures, bromures et iodures de phosphore :*

$$3\ C^2H^5.OH + PhCl^3 = PhO^3H^3 + 3\ C^2H^5.Cl.$$

II. *Éthers composés.* On peut préparer les éthers composés :

1° *En faisant agir l'acide sur l'alcool.* Lorsque l'acide est fort, la réaction a lieu à froid. Dans le cas contraire, il faut chauffer. Si l'acide est polybasique, l'éther obtenu est ordinairement un éther acide.

2° *En traitant l'éther simple de l'alcool dont on veut obtenir l'éther, par un sel d'argent.* Ex. :

$$\underbrace{C^2H^5.Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{C^2H^3O.OAg}_{\text{Acétate d'argent.}} = \underbrace{AgCl}_{\text{Chlorure d'argent.}} + \underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5}_{\text{Acétate d'éthyle.}}$$

3° *En faisant réagir un chlorure de radical d'acide sur le dérivé sodé d'un alcool.*

$$\underbrace{C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{C^2H^5.ONa}_{\text{Éthylate de sodium.}} = \underbrace{ClNa}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{C^2H^3O.OC^2H^3}_{\text{Acétate d'éthyle.}}$$

Digitized by Google

4° *En distillant l'acide qu'on veut éthérifier avec l'alcool, en présence d'un acide plus énergique, acide sulfurique ou chlorhydrique.*

Une petite quantité d'acide sulfurique suffit pour déterminer la combinaison d'une grande quantité de l'alcool et de l'acide.

Williamson a donné la théorie suivante de l'éthérification dans ce cas. Supposons qu'on veuille faire de l'acétate d'éthyle. Pour cela, on fait un mélange d'alcool éthylique et d'acide acétique, on ajoute au mélange quelques gouttes d'acide sulfurique et on soumet le tout à la distillation.

Dans une première phase de la réaction, l'acide sulfurique forme avec l'alcool de l'acide éthylsulfurique :

$$\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{SO^4\begin{cases}H\\H\end{cases}}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{SO^4\begin{cases}H\\C^2H^5\end{cases}}_{\text{Acide éthylsulfurique.}}$$

Dans une deuxième phase, l'acide éthylsulfurique, au contact de l'acide acétique, donne naissance à de l'éther acétique et l'acide sulfurique est régénéré :

$$\underbrace{SO^4\begin{cases}H\\C^2H^5\end{cases}}_{\text{Acide éthylsulfurique.}} + \underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5}_{\text{Acétate d'éthyle.}} + \underbrace{SO^4\begin{cases}H\\H\end{cases}}_{\text{Acide sulfurique.}}$$

La théorie de Williamson explique ce fait qu'une petite quantité d'acide sulfurique peut déterminer la formation d'une quantité presque illimitée d'un éther composé. L'acide sulfurique est en effet constamment régénéré.

5° *En distillant un mélange intime d'un sel de potassium de l'acide dont on veut l'éther avec le sel de potassium de l'acide sulfoconjugué de l'alcool :*

$$\underbrace{SO^4\begin{cases}K\\C^2H^5\end{cases}}_{\text{Sulfovinate de potassium.}} + \underbrace{CAzO.K}_{\text{Cyanate de potassium.}} = \underbrace{SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{CAzO.C^2H^5}_{\text{Cyanate d'éthyle.}}.$$

Digitized by Google

c. Propriétés. — 1° Les éthers, lorsqu'on les chauffe avec de l'eau, en fixent les éléments et régénèrent l'alcool et l'acide primitifs. La *saponification* des éthers se produit plus sûrement sous l'influence des bases.

$$\underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5}_{\text{Acétate d'éthyle.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{C^2H^3O.OK}_{\text{Acétate de potassium.}} + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}}$$

2° Sous l'influence de l'ammoniaque, les éthers composés donnent de l'alcool et une amide.

$$\underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5}_{\text{Acétate d'éthyle.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{C^2H^3O.AzH^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}}$$

3° Les éthers simples sont également décomposés par l'ammoniaque. Il se forme dans ce cas une amine.

$$\underbrace{C^2H^5.Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{2\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{AzH^4Cl}_{\text{Chlorure d'ammonium.}} + \underbrace{C^2H^5.AzH^2}_{\text{Éthylamine.}}$$

4° Traités par le zinc, les éthers simples donnent une combinaison du zinc avec le radical de l'alcool.

$$\underbrace{2\,C^2H^5.I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} + \underbrace{2\,Zn}_{\text{Zinc.}} = \underbrace{ZnI^2}_{\text{Iodure de zinc.}} + \underbrace{(C^2H^5)^2Zn}_{\text{Zinc-éthyle.}}$$

Le zinc-éthyle est un liquide qui bout à 118°. Il brûle au contact de l'air, avec formation d'oxyde de zinc.

§ 266. — Chloroforme.

$CHCl^3.Cl$

Découvert simultanément en 1831, en France par Soubeiran, en Allemagne par Liebig. — *Synonymie :* Éther méthyl-chlorhydrique bichloré, chlorure de méthyle bichloré.

a. Emploi en médecine. — Le chloroforme, appliqué sur la peau, détermine une irritation qui peut aller jusqu'à la vésication. Lorsque la puissance caustique du chloroforme

Digitized by Google

est mitigée par son mélange avec une autre substance, il amène, au bout d'un certain temps, l'anesthésie locale. On utilise le chloroforme à l'extérieur, en l'incorporant dans une pommade ou dans un liniment.

Introduit dans la circulation par les voies respiratoires, le chloroforme agit comme anesthésique puissant. On l'emploie journellement dans les opérations chirurgicales pour supprimer la douleur. Les propriétés anesthésiques du chloroforme ont été découvertes, en 1847, par Simpson en Angleterre et par Flourens en France.

Le chloroforme est un agent puissant qui a souvent déterminé la mort. Celle-ci a presque toujours lieu par syncope, rarement par asphyxie, quoique l'inspiration du chloroforme gêne considérablement l'hématose.

b. Préparation. — *On prépare le chloroforme en faisant agir sur l'alcool du chlorure de chaux renfermant un excès de chaux.*

La théorie de la réaction est probablement la suivante : l'hypochlorite de calcium étant un agent chlorurant (V. § 14, p. 58), détermine d'abord la formation de chloral. (V. § 259, p. 554.) Celui-ci est décomposé, au fur et à mesure de sa formation, en formiate de potassium et en chloroforme.

L'opération s'exécute de la manière suivante, d'après le Codex : on introduit, en proportions données, dans la cucurbite d'un alambic, le chlorure de chaux et la chaux éteinte préalablement délayés dans l'eau, sous forme de bouillie claire. On élève la température du mélange jusqu'à 40°, on y ajoute l'alcool et, après avoir ajusté les différentes pièces de l'alambic, on chauffe. La réaction se déclare vers 80°. On ralentit alors le feu et on abandonne l'opération à elle-même. La distillation s'effectue. Au bout d'un certain temps, le liquide qui a passé dans le récipient se sépare en deux couches dont l'une, la couche inférieure, est en grande partie constituée par du chloroforme. On sépare celle-ci de la couche surnageante par décantation ; on la lave avec de l'eau pour lui enlever l'alcool qu'elle contient et on l'agite avec une faible dissolution de carbonate de potassium pour la débarrasser du chlore en excès. Enfin, on met en contact pendant 24 heures avec du chlorure de calcium bien sec et on distille à une douce chaleur.

c. Impuretés. — Le chloroforme peut être souillé par de l'*alcool*, de l'*acide chlorhydrique* ou du *chlore*, des *matières organiques* (hydrocarbures).

Digitized by Google

On soumet le chloroforme aux essais suivants pour constater sa pureté :

1° On le fait évaporer lentement sur un linge et l'on odore de temps en temps. L'odeur du chloroforme doit rester la même jusqu'à la dessiccation complète. On s'assure ainsi de l'absence de produits moins volatils qui altéreraient l'odeur vers la fin de l'opération.

2° Sa densité doit être de 1,48 à 18°. Le chloroforme doit distiller complétement à 61°.

3° Il ne doit pas se colorer en noir sous l'influence de l'acide sulfurique (matières organiques).

4° Il ne doit pas précipiter l'azotate d'argent (acide chlorhydrique et chlore).

5° On agite le chloroforme avec de l'eau distillée. Il se réunit au fond et reste limpide s'il est pur. Il devient opalescent, laiteux, s'il renferme de l'alcool.

6° On peut également constater la présence de l'alcool dans le chloroforme, à l'aide du mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique qui verdit lorsqu'on le chauffe avec de l'alcool (V. § 170, p. 341), et dans les mêmes conditions, garde sa coloration rouge en présence du chloroforme pur.

d. Propriétés. 1° Physiques. — Le chloroforme est un liquide incolore, très-mobile, d'une saveur piquante et sucrée, d'une odeur éthérée agréable. Sa densité à 18° est de 1,48. Il bout à 61°. Le chloroforme est très-peu soluble dans l'eau. Il communique pourtant à ce liquide une saveur sucrée très-marquée. Il se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'éther. Le chloroforme dissout lui-même le brome, l'iode (V. § 17, p. 66), le soufre, le phosphore, les corps gras et la plupart des matières organiques riches en carbone.

2° Chimiques. — Le chloroforme brûle difficilement. Une mèche imprégnée de chloroforme brûle avec une flamme verte. Cette couleur de la flamme est caractéristique de toutes les substances organiques chlorées. Pendant la combustion, il se forme de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on le chauffe avec une dissolution de potasse, le chloroforme est décomposé avec formation de chlorure et de formiate de potassium.

$$\underbrace{CHCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{4\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{3\,ClK}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{CHO.\,OK}_{\text{Formiate de potassium.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Digitized by Google

e. Toxicologie. Recherche. — Nous avons vu que le chloroforme a souvent déterminé des cas de mort. On peut avoir à démontrer la présence du chloroforme dans les organes. On le retrouve surtout dans le sang, dans le foie et le cerveau.

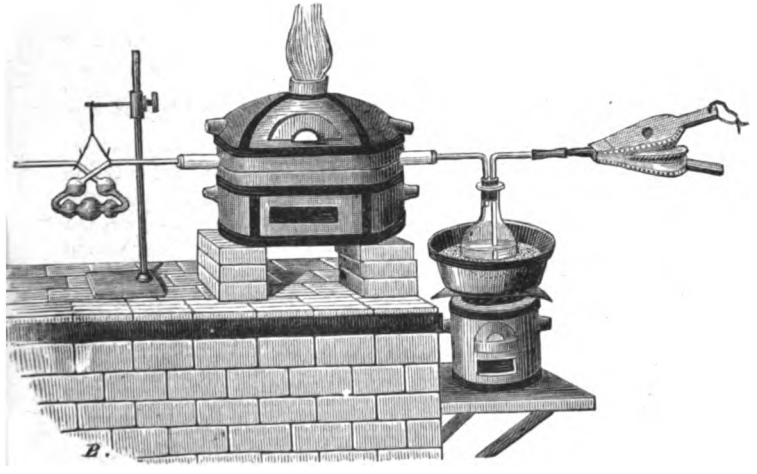


Fig. 66. — Recherche du chloroforme.

La recherche du chloroforme dans les organes est basée sur la décomposition de cette substance au rouge, décomposition par suite de laquelle de l'acide chlorhydrique, facilement reconnaissable, prend naissance. On introduit les matières suspectes dans un ballon chauffé à 40° au bain-marie et on y dirige, à l'aide d'un soufflet, un courant d'air. La vapeur de chloroforme est entraînée et traverse un tube de porcelaine que l'on porte au rouge. (V. *fig.* 66.) Ce tube se continue par un appareil à boules de Liebig contenant une solution d'azotate d'argent. Le chloroforme se décompose en traversant le tube de porcelaine et l'acide chlorhydrique formé précipite l'azotate d'argent en blanc. Le précipité est du chlorure d'argent facile à caractériser. (V. § 12, p. 51.) Il est bon d'intercaler entre le ballon et le tube de porcelaine un autre appareil à boules de Liebig, également chauffé à 40° et renfermant une solution d'azotate d'argent. On s'assure ainsi de l'absence de l'acide chlor-

Digitized by Google

hydrique parmi les produits volatils entraînés par le courant d'air. L'acide chlorhydrique ne s'est donc formé que dans le tube de porcelaine.

§ 267. — Iodoforme.

CHI^3.

Découvert par Sérullas en 1824. — *Synonymie :* Éther iodhydrique biiodé.

a. Emploi en médecine. — L'iodoforme est un anesthésique local. Employé en poudre sur les plaies, il ne cause aucune irritation, mais produit une anesthésie marquée. On l'applique surtout, à cet état, sur les chancres mous, dont il amène rapidement la cicatrisation.

b. Préparation. — L'iodoforme représente du chloroforme dont le chlore a été remplacé par de l'iode. On l'obtient en traitant l'alcool par de l'iode, en présence du carbonate de potassium. On chauffe vers 80° et bientôt il se sépare de l'iodoforme qu'on recueille. Comme on le voit, la préparation de l'iodoforme est analogue à celle du chloroforme. Ce dernier corps s'obtient, en effet, en faisant agir sur l'alcool le chlore et une base (la chaux), ou, ce qui revient au même, le chlorure de chaux.

c. Propriétés. — L'iodoforme est un corps solide, jaune, cristallisé en tables hexagonales. Il possède une odeur désagréable. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond vers 120° et se volatilise partiellement sans altération. Quand on le chauffe au-dessus de cette température, il se décompose.

§ 268. — Chlorure d'éthyle.

C^2H^5Cl.

Synonymie : Éther chlorhydrique.

a. Emploi en médecine. — L'éther chlorhydrique a été employé comme calmant et anesthésique. Il est très-volatil et ne doit être manié qu'avec de grandes précautions.

Digitized by Google

b. Préparation. — On prépare le chlorure d'éthyle en distillant de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'éthyle. On fait passer le mélange dans un flacon laveur renfermant de l'eau, qu'on a soin de maintenir à une température supérieure à 15°. L'acide chlorhydrique se dissout dans l'eau. Celle-ci ne retient pas le chlorure d'éthyle, qui bout vers 12°. Le chlorure d'éthyle traverse ensuite un tube renfermant du chlorure de calcium où il se dessèche, et est recueilli dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant.

c. Propriétés. — Le chlorure d'éthyle est, au-dessous de 11°, un liquide incolore, doué d'une odeur agréable. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool. Il bout à 12°. On peut donc l'obtenir facilement à l'état gazeux. Il brûle avec une flamme verte. Le chlore y est dissimulé, comme dans le chloroforme. Il ne précipite pas, en effet, l'azotate d'argent, comme les chlorures inorganiques.

§ 269. — Iodure d'éthyle.

C^2H^5I.

Synonymie : Éther iodhydrique.

L'iodure d'éthyle s'obtient le plus aisément en faisant agir sur l'alcool de l'iodure de phosphore, ou, ce qui revient au même, de l'iode et du phosphore.

Cet éther entre plus facilement en réaction que le chlorure d'éthyle; il se prête mieux aux doubles décompositions. Il en est de même des autres iodures de radicaux alcooliques qui sont fréquemment employés dans les recherches de laboratoire.

Récemment préparé, l'iodure d'éthyle est un liquide incolore, d'une odeur éthérée. Il est plus lourd que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il bout à 72°. L'iodure d'éthyle décompose facilement, souvent à froid, les sels d'argent.

Digitized by Google

§ 270. — Éther azoteux.

$Az\,O^3.C^2H^5$.

Synonymie : Azotite d'éthyle.

a. Emploi en médecine. — L'éther azoteux est excitant et diurétique. On l'emploie quelquefois en dissolution dans l'alcool (*esprit de nitre dulcifié, alcool nitrique*). Il dissout très-bien le copahu. Aussi se trouve-t-il associé au copahu dans certaines préparations. (Potion de Choppart.)

b. Préparation. — On le prépare en dirigeant des vapeurs nitreuses dans de l'alcool et recueillant l'éther dans un récipient bien refroidi. L'esprit de nitre dulcifié s'obtient en versant peu à peu de l'acide nitrique sur de l'alcool. Une partie de l'acide azotique se décompose et oxyde l'alcool. L'acide azoteux, résultant de la décomposition de l'acide azotique, se combine à une autre partie d'alcool en donnant naissance à de l'éther azoteux qui reste en solution dans l'excès d'alcool.

c. Propriétés. — L'éther azoteux est un liquide jaunâtre, d'une odeur de pomme de reinette. Il bout à 18°. Il est très-altérable, surtout en présence de l'eau et des alcalis.

§ 271. — Éther azotique.

$Az\,O^3.C^2H^5$.

Synonymie : Azotate d'éthyle.

L'azotate d'éthyle s'obtient en distillant un mélange d'acide azotique et d'alcool, en présence de l'urée. Ce corps a pour but de détruire les vapeurs nitreuses qui, en réagissant sur l'alcool, donneraient de l'azotite d'éthyle.

L'éther azotique est un liquide d'une odeur suave, d'une saveur sucrée. Il bout à 85°.

Digitized by Google

§ 272. — Éther acétique.

$C^2H^3O.OC^2H^5$.

Synonymie : Acétate d'éthyle.

L'éther acétique a été employé à l'extérieur en frictions dans le rhumatisme et les névralgies. Il est peu usité à l'intérieur.

L'acétate d'éthyle est un liquide d'une odeur agréable, plus léger que l'eau. Il bout à 74°. Il est soluble dans 7 parties d'eau et, en toutes proportions, dans l'alcool et dans l'éther.

§ 273. — Corps gras.

a. Constitution ; nomenclature. — Les corps gras naturels sont des glycérides (V. p. 563) tertiaires formés par des acides gras. Pour les nommer, on remplace dans le nom de l'acide la terminaison *ique* par la terminaison *ine* et l'on ajoute au nom ainsi formé le mot glycérique ; car on termine aussi en *ine* les éthers des autres alcools polyatomiques. Ainsi les composés

$$C^3H^5-\begin{cases}OC^2H^3O\\OH\\OH\end{cases} \qquad C^3H^5-\begin{cases}OC^{18}H^{35}O\\OC^{18}H^{35}O\\OC^{18}H^{35}O\end{cases} \quad \text{et} \quad C^3H^5-\begin{cases}OC^4H^7O\\OC^4H^7O\\OC^2H^3O\end{cases}$$

portent respectivement les noms de mono-acétine glycérique, tri-stéarine glycérique et dibutyro-acétine glycérique. Quand on ne parle que des corps gras naturels, on supprime souvent le mot glycérique, la confusion avec un éther d'un autre alcool étant dans ce cas impossible.

En faisant réagir, en vase clos, à des températures plus ou moins élevées, les acides gras sur la glycérine, Berthelot a pu obtenir artificiellement les corps gras fournis par la nature.

b. État naturel. — Les corps gras se trouvent normale-

Digitized by Google

ment dans tous les organes et dans tous les liquides de l'économie, excepté dans l'urine. On les trouve en grande quantité dans certaines parties du corps, dans les cellules graisseuses.

c. Propriétés. 1° Physiques. — Les corps gras présentent un ensemble de propriétés qui leur sont communes. Ils sont inodores et insipides, liquides ou solides à la température ordinaire; les corps gras solides fondent déjà à une température peu élevée. Les corps gras sont insolubles dans l'eau, ordinairement aussi dans l'alcool froid, et se dissolvent facilement dans l'éther, le chloroforme et les huiles essentielles. Les solutions de savon et d'albumine dissolvent de petites quantités de corps gras. Ceux-ci se dissolvent réciproquement. C'est ainsi que les huiles, qui renferment surtout de l'oléine, contiennent aussi de la margarine ou de la stéarine en dissolution dans l'oléine. A — 6° l'huile d'olive, par exemple, dépose de la stéarine. Les corps gras ne passent pas à la distillation avec la vapeur d'eau. Lorsqu'ils sont liquides, ils tachent le papier.

Lorsqu'on agite les corps gras liquides avec des solutions d'albumine ou avec des mucilages, ils se divisent en gouttelettes très-fines qui ne se réunissent qu'après un temps très-long. Le corps gras se trouve alors en suspension dans le liquide; on donne le nom d'*émulsion* à cet état particulier des corps gras en suspension dans un liquide.

2° Chimiques. — Les corps gras s'altèrent peu à peu, au contact de l'air, *rancissent* en donnant naissance à des acides gras volatils.

Lorsqu'on les chauffe fortement, ils se décomposent en donnant naissance à de l'*acroléine* (V. § 201, p. 424), facilement reconnaissable à son odeur irritante. Les vapeurs d'acroléine provoquent le larmoiement.

A une température élevée, la vapeur d'eau saponifie les corps gras. La saponification des corps gras est très-facile sous l'influence des bases.

d. Corps gras en particulier. — Les corps gras les plus importants sont : la stéarine, la palmitine et l'oléine.

Les graisses solides renferment de la palmitine, de la stéarine et de petites quantités seulement d'oléine. Le beurre renferme en outre de la tributyrine, de la tricapryline et d'autres glycérides encore. (V. p. 482.)

Dans les huiles, c'est l'oléine qui prédomine. Certaines huiles renferment des glycérides spéciaux. (V. p. 482.)

Digitized by Google

Parmi les huiles, les unes rancissent au contact de l'air sans se solidifier ; d'autres, au contraire, absorbent de l'oxygène et s'épaississent. On les nomme huiles *siccatives* (huiles de lin, de noix, de ricin).

Tristéarine. $C^3H^5O^3.(C^{18}H^{35}O)^3$. La tristéarine est moins soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther que les autres corps gras. Son point de fusion est 63°.

Tripalmitine. $C^3H^5O^3.(C^{16}H^{31}O)^3$. Le point de fusion de la tripalmitine est 45°. Les points de fusion de la tristéarine et de la tripalmitine varient tous deux selon l'état de pureté de la substance. Lorsque la tripalmitine est mélangée de stéarine, elle cristallise par le refroidissement de ses solutions saturées à chaud en masses sphériques constituées par de fines aiguilles. (V. *fig.* 67.) On envisageait, avant les recherches de Heintz, ces dépôts cristallins, que l'on trouve souvent dans l'économie, comme des cristaux de margarine. (V. § 236, p. 499.) On rencontre fréquemment ces cristaux dans les tissus gangrenés.

Fig. 67. Cristaux de stéarine et de palmitine.

Trioléine. $C^3H^5O^3.(C^{18}H^{33}O)^3$. La trioléine est liquide à la température ordinaire. Elle s'oxyde facilement à l'air avec absorption d'oxygène et *élimination d'anhydride carbonique*. L'oléine dissout facilement la palmitine et la stéarine.

e. Recherche et caractères. — On extrait les corps gras en suspension dans les liquides de l'organisme en agitant ce liquide avec de l'éther. Si les corps gras sont en solution dans les liquides ou emprisonnés dans les tissus, on dessèche les matières au bain-marie, on pulvérise le résidu sec et on épuise par l'éther. La dissolution éthérée est ensuite traitée par l'eau bouillante. L'éther s'évapore et la graisse surnage. On la décante et on la dessèche.

Pour caractériser les corps gras ainsi obtenus, on constate leur insolubilité dans une solution étendue et chaude de potasse caustique (car. dist. d'avec les acides gras libres), et la production d'acroléine à une température élevée (car. dist. d'avec les acides gras et d'avec la cholestérine).

f. Physiologie. 1° Origine. — L'origine des graisses dans l'économie est encore assez obscure. Les corps gras des organes et des tissus proviennent, en partie du moins, de la graisse que renferment nos aliments. Mais, d'une part, on ne connaît pas les transformations par lesquelles passent

Digitized by Google

les corps gras absorbés en nature avant d'aller se déposer dans les tissus et les organes; d'autre part, la graisse a certainement une autre origine encore, car la quantité de corps gras formés dépasse, chez les herbivores, celle qui a été ingérée.

La graisse se produit, en effet, aussi aux dépens des matières albuminoïdes. Celles-ci se dédoublent, dans l'économie, en matières azotées qui sont éliminées au fur et à mesure de leur production, et en principes gras. Voici les principaux faits qui parlent en faveur de la production des graisses dans la désassimilation des matières albuminoïdes :

1° On observe cette transformation des matières albuminoïdes en corps gras dans les cadavres. (*Gras de cadavre* ou *adipocire*.)

2° Blondeau a observé la formation de graisse aux dépens de la caséine dans le fromage de Roquefort.

3° Pettenkofer et Voit ont démontré, par des expériences sur les animaux, que, dans l'alimentation par la viande, tout l'azote se retrouve dans les excrétions, tandis qu'il n'en est pas de même du carbone, qui reste en partie dans l'organisme.

4° De nombreuses expériences ont démontré que, chez les animaux en lactation, l'alimentation par les matières albuminoïdes augmente la quantité de graisse du lait.

Enfin, les matières sucrées et amylacées contribuent également à la formation des graisses. C'est, en effet, un fait d'expérience bien connu que les animaux engraissent rapidement lorsqu'on augmente, dans leur alimentation, la quantité des féculents. Ceux-ci contribueraient à la formation de la graisse, parce qu'étant des substances très-oxydables, ils s'oxyderaient d'abord et empêcheraient ainsi l'oxydation des graisses qui se forment dans le dédoublement des matières albuminoïdes.

2° ÉTAT. — Les graisses se trouvent à l'état d'émulsion dans certains liquides de l'économie. Les graisses solides se trouvent, dans ce cas, en dissolution dans l'oléine. Une petite quantité de corps gras peut se trouver en dissolution. Nous savons, en effet, que les dissolutions des savons alcalins (sels des acides gras) et d'albumine dissolvent de petites quantités de corps gras. Dans les organes, les graisses se trouvent dans des cellules (cellules graisseuses ou adipeuses) dans l'intérieur desquelles on trouve souvent des cristaux du mélange de palmitine et de stéarine.

Digitized by Google

3° Digestion. — Le suc gastrique est sans action sur les graisses. Le sucre pancréatique a sur elles une action double : 1° il les émulsionne ; 2° il les saponifie. De la glycérine et des acides gras sont mis en liberté. Ceux-ci se combinent aux alcalis du suc pancréatique et de la bile et forment ainsi des savons alcalins solubles. La glycérine et les savons solubles sont facilement absorbés dans l'intestin, comme toutes les substances solubles. Il est plus difficile de rendre compte de l'absorption de la graisse qui se trouve à l'état d'émulsion. Mais c'est là un phénomène physique sur lequel nous n'avons pas à nous arrêter.

4° Élimination. — Les produits ultimes de la décomposition des graisses dans l'économie sont, comme ceux de tous les produits non azotés, l'eau et l'anhydride carbonique ; comme termes intermédiaires de la désassimilation des corps gras il faut citer les acides gras volatils : formique, acétique, propionique, butyrique, etc. (V. § 247, p. 529.)

§ 274. — Acide phosphoglycérique.

$$C^3H^5(OH)^2O.PhO(OH)^2.$$

L'acide phosphoglycérique se rencontre dans le sang, la masse cérébrale, les nerfs, le pus et surtout dans les muscles. Il provient du dédoublement de la lécithine dans l'économie. (V. *Lécithine.*)

L'acide phosphoglycérique est un liquide sirupeux, incristallisable. Il constitue un acide bibasique. (V. § 265, p. 564.) Les phosphoglycérates de calcium et de baryum sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Le phosphoglycérate de plomb est insoluble dans l'eau. Aussi l'acétate de plomb précipite-t-il les solutions des phosphoglycérates solubles.

L'acide phosphoglycérique se décompose facilement lorsqu'on le chauffe avec de l'eau. Il se saponifie et se dédouble en acide phosphorique et en glycérine.

§ 275. — Glucosides.

Nous avons déjà dit (v. § 203, p. 429) qu'on donne le nom de *glucosides* aux éthers des glucoses. Tous les gluco-

Digitized by Google

sides se dédoublent, en fixant de l'eau, en plusieurs produits parmi lesquels se trouve toujours le glucose.

Un grand nombre de glucosides se trouvent dans les végétaux. Les plus importants de ces corps sont :

1° *L'amygdaline* $C^{20}H^{27}AzO^{11}$. L'amygdaline se trouve dans les feuilles de laurier-cerise, dans les noyaux de cerise, de pêche, dans les amandes amères, etc. Elle se présente sous forme de cristaux prismatiques solubles dans l'eau. L'amygdaline se dédouble sous l'influence des acides étendus et bouillants et sous celle de l'*émulsine,* ferment que renferment également les amandes amères, en glucose, hydrure de benzoyle et acide prussique. La ptyaline, ferment qui se trouve dans la salive, exerce une action analogue.

$$\underbrace{C^{20}H^{27}AzO^{11}}_{\text{Amygdaline.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CAzH}_{\text{Acide prussique.}} + \underbrace{C^7H^5O.H}_{\text{Hydrure de benzoyle.}} + \underbrace{2C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}$$

L'acide prussique forme avec l'hydrure de benzoyle une combinaison peu stable qui constitue l'essence d'amandes amères. (V. § 266, p. 555.)

Le dédoublement de l'amygdaline s'opère dans l'organisme. Aussi l'ingestion d'une certaine quantité d'amandes amères a-t-elle déterminé des cas de mort, par suite de la formation d'une certaine quantité d'acide prussique. Les amandes douces ne renferment que de l'émulsine.

2° *La glycyrrhizine* $C^{24}H^{36}O^9$. Ce glucoside existe dans la racine de réglisse (*glycyrrhiza glabra*). La glycyrrhizine est une poudre jaune, ressemblant au tannin, peu soluble dans l'eau, d'une saveur sucrée. Sous l'influence des acides étendus, elle se dédouble en glucose et en glycyrrhétine.

$$\underbrace{C^{24}H^{36}O^9}_{\text{Glycyrrhizine.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{18}H^{26}O^4}_{\text{Glycyrrhétine.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}$$

La glycyrrhétine est une résine brune dont la constitution est inconnue.

3° *Le myronate de potassium* $C^{10}H^{18}AzKS^2O^{10}$. Le myronate de potassium se trouve dans la graine de moutarde noire. Sous l'influence de la *myrosine,* ferment contenu dans les semences de moutarde noires et blanches, la solution aqueuse de myronate de potassium se dédouble en glu-

Digitized by Google

cose, sulfocyanate d'allyle et sulfate acide de potassium, d'après l'équation :

$$\underbrace{C^{10}H^{19}AzKS^2O^{10}}_{\text{Myronate de potassium.}} = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^3H^5.CAzS}_{\text{Sulfocyanate d'allyle.}} + \underbrace{SO^4HK}_{\text{Sulfate acide de potassium.}}$$

Le sulfocyanate d'allyle (essence de moutarde) $C^3H^5.CAzS$ est un liquide incolore doué d'une odeur piquante (moutarde). Mis en contact avec la peau, il amène la vésication. Il bout à 148°. Cet éther constitue le principe actif des sinapismes.

L'eau bouillante et les acides empêchent l'action de la myrosine sur le myronate de potassium et, par conséquent, la formation de sulfocyanate d'allyle. Aussi faut-il avoir soin, lorsqu'on fait un sinapisme, de ne pas traiter la farine de moutarde par de l'eau bouillante ou du vinaigre.

4° *La salicine* $C^{13}H^{18}O^7$. La salicine se trouve dans les écorces de saule et de peuplier. Elle est en aiguilles brillantes et se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est très-amère. On a employé quelquefois la salicine comme fébrifuge. On mélange souvent par fraude la salicine au sulfate de quinine. La salicine est facile à reconnaître à l'aide de l'acide sulfurique qui la colore en rouge. Sous l'influence de l'émulsine, la salicine se dédouble en saligénine et en glucose.

$$\underbrace{C^{13}H^{18}O^7}_{\text{Salicine.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^7H^8O^2}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}$$

La saligénine a été transformée en aldéhyde salicylique et en acide salicylique sous l'influence des agents d'oxydation. (V. § 240, p. 509.) C'est donc un corps à la fois alcool et phénol dont la formule rationnelle est $C^6H^4(OH)CH^2.OH$. Grimaux a donné le nom d'*alphénols* aux composés à fonction mixte, qui sont moitié alcool, moitié phénol.

5° *La digitaline* $C^{27}H^{46}O^{15}$? On retire de la digitale pourprée une substance blanche amorphe à laquelle on a donné le nom de digitaline. Homolle et Nativelle ont, chacun de leur côté, obtenu une digitaline cristallisée en aiguilles. On a encore retiré de la digitale d'autres substances mal connues (*digitaléine, acide digitalique,* etc.). La digitaline détermine deux effets principaux : la diurèse et le ralentisse-

Digitized by Google

ment du pouls. D'après certains auteurs, la digitaline se transforme, en fixant de l'eau, en glucose et en un corps nouveau la digitalirétine :

$$\underbrace{C^{27}H^{46}O^{15}}_{\text{Digitaline.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{15}H^{24}O^6}_{\text{Digitalirétine.}} + \underbrace{2\,C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}.$$

6° *L'indican.* Ce principe se dédouble, d'après Schunck, en indigotine et en une matière sucrée, l'indiglucine. L'indican est un composé important dont l'étude sera faite à côté de celle de l'indigotine.

§ 276. — Éthers oxydes.

a. Définition. — *Les éthers oxydes sont les oxydes des radicaux des alcools monoatomiques.* Ils représentent une molécule d'un alcool dont l'hydrogène de l'oxhydryle a été remplacé par un radical d'alcool. Lorsque les deux radicaux alcooliques sont identiques, l'éther prend le nom d'*éther proprement dit.* On appelle *éther mixte* celui dans la composition duquel entrent deux radicaux alcooliques différents.

b. Procédés de préparation. — On prépare les éthers oxydes :

1° *En chauffant les alcools avec des corps avides d'eau* (chlorure de zinc, anhydride phosphorique, etc.).

$$\underbrace{\begin{matrix} C^2H^5OH \\ C^2H^5OH \end{matrix}}_{\text{Alcool éthylique. (2 mol.)}} - H^2O = \underbrace{\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 \diagup \end{matrix} O}_{\text{Éther.}}$$

2° *En traitant les alcools par des acides polybasiques énergiques, l'acide sulfurique, par exemple.*

Dans ce cas, la réaction s'opère en deux phases, comme cela arrive dans la préparation des éthers salins au moyen de l'alcool, de l'acide et d'un autre acide puissant. (Théorie de Williamson.) (V. § 265, p. 565.) Ex. :

$$1^{re}\text{ phase} : \underbrace{C^2H^5.\,OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{SO^4 \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix}}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{SO^4 \begin{matrix} \diagup C^2H^5 \\ \diagdown H \end{matrix}}_{\text{Sulfate acide d'éthyle.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Digitized by Google

2e phase: $\underbrace{SO^4 \begin{cases} H \\ C^2H^5 \end{cases}}_{\text{Sulfate acide d'éthyle.}} + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{SO^4 \begin{cases} H \\ H \end{cases}}_{\text{Acide sulfurique (régénéré).}} + \underbrace{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big\rangle O}_{\text{Éther.}}$

En faisant agir l'acide sulfurique sur un mélange de deux alcools, on obtient un éther mixte.

3° *En faisant agir l'oxyde d'argent sur le chlorure, le bromure ou l'iodure d'un radical d'alcool.*

$$\underbrace{2\,C^2H^5I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} + \underbrace{Ag^2O}_{\text{Oxyde d'argent.}} = \underbrace{2\,AgI}_{\text{Iodure d'argent.}} + \underbrace{(C^2H^5)^2O.}_{\text{Oxyde d'éthyle.}}$$

4° *Par l'action d'un iodure alcoolique sur le dérivé sodé du même alcool ou d'un alcool différent:*

$$\underbrace{C^2H^5I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} + \underbrace{CH^3.ONa}_{\text{Alcool méthylique sodé.}} = \underbrace{INa}_{\text{Iodure de sodium.}} + \underbrace{\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \Big\rangle O}_{\text{Oxyde de méthyle et d'éthyle.}}$$

c. Propriétés. — Les éthers oxydes sont très-stables. Ils ne fixent que difficilement les éléments d'une molécule d'eau pour régénérer deux molécules d'alcool.

Les oxydes des radicaux des alcools diatomiques, comme l'oxyde d'éthylène $C^2H^4.O$, diffèrent par leurs propriétés des oxydes des radicaux d'alcools monoatomiques et ne sauraient être rapprochés de ces derniers. L'oxyde d'éthylène est du reste seul bien étudié. Il entre plus facilement en combinaison que les oxydes des radicaux des alcools monoatomiques.

§ 277. — Éther ordinaire.

$(C^2H^5)^2O.$

Synonymie : Éther (sans épithète), oxyde d'éthyle, éther sulfurique (on le prépare à l'aide de l'acide sulfurique).

a. Emploi en médecine. — L'éther est employé à l'extérieur, comme anesthésique local. Il est, en effet, très-volatil

Digitized by Google

et en s'évaporant produit une réfrigération qui peut aller jusqu'à l'anesthésie.

A l'intérieur, on le prescrit en solution aqueuse (eau éthérée), en solution dans l'alcool (liqueur d'Hoffmann) ou enfermé dans des capsules de gélatine, comme excitant et ultérieurement comme sédatif et antispasmodique.

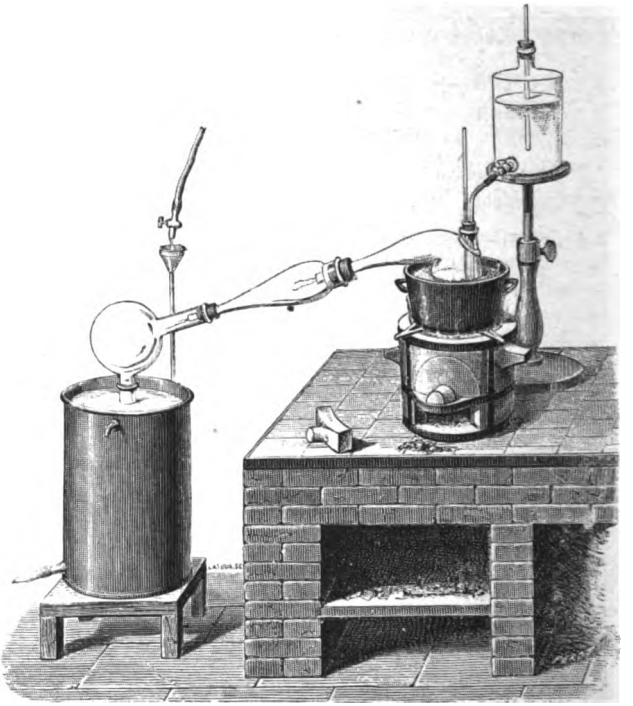


Fig. 63. — Préparation de l'éther.

Lorqu'il pénètre dans la circulation par les voies respiratoires, l'éther amène ordinairement assez rapidement l'anesthésie générale. On préfère toutefois généralement le chloroforme à l'éther comme anesthésique.

b. Préparation. — L'éther s'obtient lorsqu'on chauffe à

Digitized by Google

140° de l'alcool avec de l'acide sulfurique concentré. L'opération s'effectue de la manière suivante : dans une grande cornue on introduit un mélange de 9 parties d'acide sulfurique et de cinq parties d'alcool et on porte le tout à l'ébullition. Au-dessus de la cornue, et communiquant avec elle, se trouve un réservoir plein d'alcool dont on peut permettre à volonté l'écoulement à l'aide d'un robinet. (V. *fig.* 68.) Lorsque la température s'est élevée à 140° environ dans la cornue, ce dont on s'assure en lisant les indications d'un thermomètre qui traverse le bouchon, on laisse couler l'alcool de manière à ne pas abaisser la température. On arrête l'opération lorsque l'alcool introduit ainsi dans la cornue est égal à 15 fois environ le poids du mélange primitif. La cornue communique avec un ballon à deux tubulures. La tubulure inférieure est fixée sur le serpentin d'un alambic ordinaire.

L'éther formé se condense en même temps que de l'eau et de petites quantités d'alcool, dans le serpentin à la partie inférieure duquel on le recueille.

On purifie l'éther ainsi obtenu en le lavant avec un lait de chaux pour enlever l'acide sulfureux qui se forme, en petite quantité, pendant l'opération et qui souille le produit obtenu On décante et on lave l'éther avec de l'eau pure. Enfin, on distille l'éther, au bain-marie, sur du chlorure de calcium pour le dessécher.

c. Impuretés. — L'éther ainsi préparé contient encore des traces, quelquefois même de fortes proportions d'alcool. On s'assure de la pureté de l'éther en introduisant dans un tube divisé en 20 parties égales, 10 parties d'éther et 10 parties d'eau; on agite bien le tout et on laisse l'éther se séparer de l'eau. Lorsque la séparation est complète, l'éther doit occuper un volume égal à 9 divisions du tube. L'eau dissout, en effet, environ $^1/_{10}$ d'éther.

d. Propriétés. — L'éther est un liquide très-mobile, d'une saveur brûlante, d'une odeur spéciale. Il est plus léger que l'eau. Sa densité à 12° est de 0,723. Il entre en ébullition à 35°. Les vapeurs d'éther sont très-inflammables. Mélangées à l'air atmosphérique, elles constituent un mélange détonant. Ces vapeurs sont lourdes et gagnent rapidement les parties inférieures de l'atmosphère. Aussi faut-il manier l'éther avec beaucoup de prudence.

L'eau ne dissout que $^1/_{10}$ environ d'éther. L'alcool le dissout en toutes proportions. L'éther est lui-même un dissol-

Digitized by Google

vant qu'on emploie fréquemment. Il dissout l'iode, le brome, le phosphore, les graisses, les résines, les alcaloïdes et, en général, tous les corps riches en charbon. Plusieurs sels se dissolvent également dans l'éther.

6e FAMILLE. — AMINES.

§ 278. — AMINES EN GÉNÉRAL.

a. Définition; division. — *On donne le nom d'amines à des composés qui dérivent de l'ammoniaque* Az H³, *par la substitution de radicaux alcooliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniaque.*

Les amines ont été divisées en *monamines, diamines, triamines, etc.*

Les *monamines* dérivent d'une seule molécule d'ammoniaque par substitution de radicaux alcooliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Ces amines sont *primaires, secondaires* ou *tertiaires*, suivant que un, deux ou trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par des radicaux alcooliques. Ex. :

Monamines

Primaires

$$\underbrace{\begin{array}{l} \diagup H \\ Az-H \\ \diagdown CH^3 \end{array}}_{\text{Méthylamine.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} \diagup H \\ Az-H \\ \diagdown C^3H^7 \end{array}}_{\text{Propylamine.}}$$

Secondaires

$$\underbrace{\begin{array}{l} \diagup H \\ Az-CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{array}}_{\text{Diméthylamine.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} \diagup H \\ Az-CH^3 \\ \diagdown C^2H^5 \end{array}}_{\text{Méthyl-éthylamine.}}$$

Tertiaires

$$\underbrace{\begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ Az-CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{array}}_{\text{Triméthylamine.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} \diagup C^2H^5 \\ Az-C^2H^5 \\ \diagdown C^2H^5 \end{array}}_{\text{Triéthylamine.}}$$

On conçoit facilement que les radicaux des alcools dia-

Digitized by Google

tomiques peuvent souder entre elles deux molécules d'ammoniaque, en se substituant à deux atomes d'hydrogène pris chacun dans une molécule d'ammoniaque différente. Ex. :

$$\underbrace{\begin{array}{c} /C^2H^4\backslash \\ Az—H\ H—Az \\ \backslash H\ H/ \end{array}}_{\text{Éthylène-diamine.}}$$

De semblables amines qui dérivent de deux molécules d'ammoniaque, portent le nom de *diamines*. Les diamines se subdivisent également en diamines primaires, secondaires et tertiaires.

On conçoit de même l'existence de *triamines*, de *tétramines*, etc., résultant de l'union de trois, quatre, etc., molécules d'ammoniaque par des radicaux triatomiques, tétratomiques, etc.

Enfin, on connaît des sels et des hydrates d'ammoniums substitués. (V. § 104, p. 267.) Ex. :

$$\underbrace{Az\,(C^2H^5)^4\,Cl}_{\text{Chlorure de tétréthyl-ammonium.}} \qquad \underbrace{Az\,(C^2H^5)^4.\,OH}_{\text{Hydrate de tétréthyl-ammonium.}}$$

Les ammoniums formés par l'union de quatre radicaux alcooliques monoatomiques avec un atome d'azote, ne sont pas plus isolables que l'ammonium ordinaire ; mais, comme on l'a vu, on connaît des sels et les hydrates de ces ammoniums. Ceux-ci portent les noms d'*hydrates d'ammoniums quaternaires* et de *bases ammoniées*. Ils sont stables et ont pu être isolés et étudiés.

Les radicaux alcooliques sont très-nombreux, comme on le sait. On conçoit donc facilement combien est grand le nombre des amines et des bases ammoniées que l'on peut obtenir en introduisant dans une ou plusieurs molécules d'ammoniaque ou d'hydrate d'ammonium un, deux, trois ou quatre radicaux d'un même alcool ou d'alcools différents.

Cette diversité des radicaux qu'on peut introduire dans une molécule d'ammoniaque, produit de nombreux cas d'isomérie dans la famille des amines. Ainsi, par exemple, la triméthylamine, la méthyléthylamine et la propylamine

Digitized by Google

sont trois *isomères par compensation* (V. § 192, p. 382), comme le font comprendre les formules suivantes :

$$\underbrace{Az\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}}_{\text{Triméthylamine.}} = AzC^3H^9$$

$$\underbrace{Az\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\\H\end{cases}}_{\text{Méthyl-éthylamine.}} = AzC^3H^9.$$

$$\underbrace{Az\begin{cases}C^3H^7\\H\\H\end{cases}}_{\text{Propylamine.}} = AzC^3H^9.$$

Enfin, dans la famille des amines, comme dans les autres familles que nous avons étudiées, nous trouvons des composés à fonction mixte.

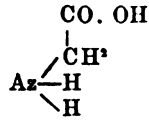
En traitant, par exemple, l'ammoniaque par la monochlorhydrine du glycol, on obtient une monamine primaire qui représente une molécule d'ammoniaque dont un atome d'hydrogène a été remplacé par le radical monoatomique oxéthylène. (V. § 195, p. 394.) Ce radical renferme un oxhydryle alcoolique. Il possède donc encore les propriétés d'un alcool monoatomique. L'*oxéthylénamine* ou *hydroxéthylénamine* est donc un composé à fonction mixte, amine-alcool, comme le fait comprendre la formule suivante :

$$\underbrace{Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{\begin{matrix}CH^2.Cl\\|\\CH^2.OH\end{matrix}}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{Az\begin{cases}CH^2.OH.\\|\\CH^2\\H\\H\end{cases}}_{\text{Hydroxéthylénamine.}}$$

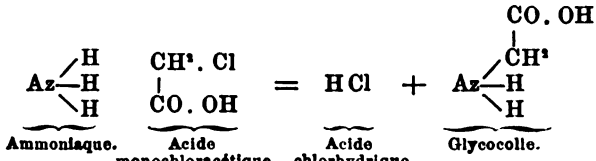
Si dans l'hydroxéthylénamine on remplace deux atomes d'hydrogène du groupement alcoolique $CH^2.OH$ par un atome d'oxygène (ce à quoi on arrivera très-probablement

Digitized by Google

en oxydant l'hydroxéthylénamine), on obtient une amine-acide.



Cette amine-acide est connue. C'est le glycocolle. On l'obtient en traitant l'ammoniaque par l'acide monochloracétique. La formule suivante fait ressortir l'analogie qu'il y a entre le mode de production du glycocolle et celui de l'hydroxéthylénamine :



L'acide monochloracétique est, en effet, un composé à fonction mixte, éther-acide, comme la monochlorhydrine du glycol est un éther-alcool.

En traitant de même par l'ammoniaque les acides monochlorés homologues de l'acide acétique, on obtient une série de composés homologues, dont le glycocolle est le type. Les principaux homologues du glycocolle sont :

L'alanine.....	$AzH^2C^2H^4.CO\,OH$,
La butalanine.....	$AzH^2C^4H^8.CO\,OH$,
La leucine.....	$AzH^2C^6H^{10}.CO\,OH$.

La taurine et la tyrosine sont également des composés analogues au glycocolle.

Parmi les amines, nous aurons également à décrire une série de composés dont la guanidine et la créatine sont les types. Ces corps sont, en effet, des triamines.

Enfin, le cyanogène et ses dérivés rentrent aussi dans la famille des amines, comme nous le verrons plus loin.

b. Fonction. — Les amines possèdent toutes la propriété caractéristique de s'unir aux acides, sans élimination d'eau,

Digitized by Google

comme l'ammoniaque elle-même ; les corps qui résultent de cette union sont des sels analogues aux sels ammoniacaux.

c. Procédés généraux de préparation. — Plusieurs procédés permettent de préparer les amines.

1° *On obtient des monamines primaires en faisant agir la potasse sur les éthers cyaniques.* (Wurtz.)

Nous verrons plus loin que l'acide cyanique (V. ce mot) se décompose sous l'influence de la potasse, en donnant naissance à de l'ammoniaque et à du carbonate de potassium. Le cyanate d'éthyle, par exemple, se décompose de même sous l'influence de la potasse en donnant naissance à de l'éthylamine et à du carbonate de potassium.

$$\underbrace{CAzO.H}_{\text{Acide cyanique.}} + \underbrace{2\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{CO^3K^2}_{\text{Carbonate de potassium.}}$$

$$\underbrace{CAzO.C^2H^5}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + \underbrace{2\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{AzH^2.C^2H^5}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{CO^3K^2.}_{\text{Carbonate de potassium.}}$$

2° *On obtient des monamines primaires en faisant agir à chaud, en vases clos, l'éther simple d'un alcool sur l'ammoniaque* (Hoffmann).

$$\underbrace{C^2H^5I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{IH}_{\text{Acide iodhydrique.}} + \underbrace{AzH^2C^2H^5}_{\text{Éthylamine.}}$$

L'acide iodhydrique formé se combine à l'éthylamine, en donnant de l'iodure d'éthylammonium. On isole l'éthylamine en distillant le sel obtenu avec de la chaux. (V. § 40, p. 138.)

Ce procédé, qui permet de remplacer directement un atome d'hydrogène de l'ammoniaque par un radical d'alcool, est tout à fait général. Il sert à préparer les monamines secondaires, tertiaires, les bases ammoniées, les monamines dérivées des alcools secondaires, les amines-acides, etc.

Les monamines secondaires, par exemple, s'obtiennent en chauffant dans un tube scellé à la lampe, un mélange d'une monamine primaire et d'un éther simple.

$$\underbrace{AzH^2(C^2H^5)}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{C^2H^5I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{IH}_{\text{Acide iodhydrique.}} + \underbrace{AzH(C^2H^5)^2}_{\text{Diéthylamine.}} = \underbrace{AzH^2(C^2H^5)^2I}_{\text{Iodure de diéthylammonium.}}$$

Digitized by Google

Les monamines tertiaires s'obtiennent de même en faisant agir un iodure alcoolique sur une monamine secondaire.

$$\underbrace{AzH(C^2H^5)^2}_{\text{Diéthylamine.}} + \underbrace{ICH^3}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{IH}_{\text{Acide iodhydrique.}} + \underbrace{Az(C^2H^5)^2(CH^3)}_{\text{Diéthyl-méthylamine.}} = \underbrace{AzH(C^2H^5)^2(CH^3)I}_{\text{Iodure de diéthyl-méthylammonium.}}$$

Enfin, on obtient les iodures d'ammonium quaternaires en chauffant un éther iodhydrique avec une amine tertiaire.

$$\underbrace{Az(C^2H^5)^3}_{\text{Triéthylamine.}} + \underbrace{IC^2H^5}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{Az(C^2H^5)^4I}_{\text{Iodure de tétréthyl-ammonium.}}$$

Les hydrates d'ammoniums quaternaires ne peuvent s'obtenir par la distillation des iodures correspondants avec de la chaux ou de la potasse ; ils se décomposent, en effet, sous l'influence de la chaleur. On les isole en faisant agir l'oxyde d'argent sur la dissolution aqueuse des iodures d'ammoniums quaternaires.

$$\underbrace{2Az(C^2H^5)^4I}_{\text{Iodure de tétréthyl-ammonium.}} + \underbrace{Ag^2O}_{\text{Oxyde d'argent.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2AgI}_{\text{Iodure d'argent.}} + \underbrace{2Az(C^2H^5)^4OH}_{\text{Hydrate de tétréthyl-ammonium.}}$$

Les diamines primaires s'obtiennent de même en faisant agir l'ammoniaque sur les bromures ou les iodures des radicaux des alcools diatomiques.

$$\underbrace{C^2H^4Br^2}_{\text{Bromure d'éthylène.}} + \underbrace{2AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{Az^2H^6(C^2H^4)''Br^2}_{\text{Bromure d'éthylène-diammonium.}}$$

et ainsi de suite.

Nous avons déjà indiqué (V. p. 586) la préparation de l'hydroxéthylénamine et celle du glycocolle, par l'action de la monochlorhydrine du glycol et de l'acide monochloracétique sur l'ammoniaque.

3° *L'action de l'hydrogène naissant sur les cyanures des*

Digitized by Google

radicaux des alcools monoatomiques donne également naissance à des monamines primaires. (Mendius.)

$$\underbrace{CAzCH^3}_{\text{Cyanure de méthyle.}} + \underbrace{2\,H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{AzH^2C^2H^5}_{\text{Éthylamine.}}.$$

4° *Enfin, on obtient des amines en soumettant à l'action de l'hydrogène naissant (fer et acide acétique, par exemple) les produits de substitution nitrés des carbures.* (Zinin.)

$$\underbrace{C^6H^5.AzO^2}_{\text{Nitrobenzine.}} + \underbrace{3\,H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^6H^5.AzH^2}_{\text{Phénylamine. (Aniline.)}}$$

d. Propriétés. — 1° Les amines s'unissent directement aux acides, sans élimination d'eau, comme l'ammoniaque, et donnent ainsi des sels qui correspondent aux sels ammoniacaux.

2° L'acide azoteux les décompose en alcool, eau et azote. (V. § 196, p. 401.)

$$\underbrace{C^2H^5AzH^2}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{AzO^2H}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}}$$

3° Les chlorures des ammoniums composés forment avec le chlorure de platine des chlorures doubles analogues au chlorure double de platine et d'ammonium. (V. § 12, p. 51.)

4° Les bromures, chlorures et iodures des ammoniums quaternaires se décomposent, sous l'influence de la chaleur, en une amine tertiaire et en un éther simple.

$$\underbrace{Az(C^2H^5)^4I}_{\text{Iodure de tétréthyl-ammonium.}} = \underbrace{I.C^2H^5}_{\text{Iodure d'éthyle.}} + \underbrace{Az(C^2H^5)^3}_{\text{Triéthylamine.}}$$

5° Les hydrates des ammoniums quaternaires se décomposent également sous l'influence de la chaleur. Il se forme une ammoniaque tertiaire, de l'eau et un carbure dérivé de l'un des radicaux alcooliques (du moins riche en carbone,

Digitized by Google

s'il y en a plusieurs) par élimination d'un atome d'hydrogène.

$$\underbrace{(C^2H^3)^4Az.OH}_{\text{Hydrate de tétréthyl-ammonium.}} = \underbrace{Az(C^2H^5)^3}_{\text{Triéthylamine.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Éthylène.}}.$$

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, donnent, comme l'azote, un composé hydrogéné $M'''H^3$, analogue à l'ammoniaque. Dans le dérivé hydrogéné de ces métalloïdes, on peut, comme dans l'ammoniaque, remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des radicaux alcooliques. On obtient ainsi des composés analogues aux amines. Ils portent les noms de *phosphines, stibines, arsines.*

ÉTUDE DES PRINCIPALES AMINES.

§ 279. — Méthylamine.

$CH^3.AzH^2$.

La méthylamine est un gaz d'une odeur ammoniacale, très-soluble dans l'eau. Sa dissolution précipite les oxydes métalliques et dissout l'oxyde cuivrique, comme l'ammoniaque. On peut séparer l'ammoniaque de la méthylamine en combinant ces deux corps avec l'acide chlorhydrique et traitant le mélange des chlorures par l'alcool absolu qui dissout le chlorure de monométhylammonium et ne dissout pas le chlorure d'ammonium.

§ 280. — Triméthylamine.

$Az(CH^3)^3$.

La triméthylamine a été trouvée parmi les produits de la distillation du sang, de l'urine et de la saumure de harengs. Elle provient probablement de la décomposition de la névrine. (V. § 281, p. 592.) On la rencontre aussi dans le seigle ergoté, dans le *chenopodium vulvaria,* etc. Elle est presque toujours accompagnée de son isomère, la propylamine $AzH^2C^3H^7$, avec laquelle on la confond souvent.

Digitized by Google

La triméthylamine et son isomère la propylamine constituent des liquides huileux, fortement alcalins et ayant une odeur désagréable de poisson.

§ 281. — Névrine.

$Az(CH^3)^3(C^2H^4.OH)OH.$

Synonymie : Sinkaline, choline, neurine.

a. État naturel. — La névrine a été retirée de la bile de porc et de celle de bœuf par Strecker, qui l'avait désignée sous le nom de choline. Jusqu'à présent, la présence de la névrine n'a pas été constatée dans l'organisme. Cette base prend naissance dans la décomposition de la lécithine (V. § 282, p. 594), décomposition qui se fait sous l'influence de l'eau de baryte et des acides.

b. Constitution. — La névrine est une base ammoniée, *l'hydrate de triméthylhydroxéthylène-ammonium*. Sa synthèse a été réalisée par Wurtz en faisant réagir la monochlorhydrine du glycol sur la triméthylamine. (V. § 278, p. 589.)

$$\underbrace{Az(CH^3)^3}_{\text{Triméthylamine.}} + \underbrace{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}} = \underbrace{(CH^3)^3(C^2H^4.OH)Az.Cl}_{\text{Chlorure de triméthylhydroxéthylène-ammonium.}}$$

La solution aqueuse de ce chlorure donne la névrine lorsqu'on la traite par l'oxyde d'argent. (V. § 278, p. 589.)

c. Préparation. — On prépare le plus facilement la névrine en décomposant, par l'eau de baryte, la lécithine qui se trouve dans le cerveau ou dans le jaune d'œuf. Pour cela, on prend des cerveaux de bœuf, on les broie et on les passe à travers un tamis fin. La pulpe ainsi obtenue est épuisée par l'éther qui s'empare de la lécithine. Si l'on veut préparer la névrine, en faisant usage du jaune d'œuf, on épuise de même cette substance par l'éther. Dans les deux cas, on distille la solution éthérée et on fait bouillir le résidu avec de l'eau de baryte. On décompose ainsi la lécithine et de la névrine prend naissance. On précipite la baryte en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans la liqueur

Digitized by Google

chaude; on filtre pour séparer le carbonate de baryum et on évapore à siccité. On reprend le résidu par l'alcool absolu qui dissout la névrine; on filtre pour séparer les matières insolubles dans l'alcool et on ajoute du chlorure de platine qui forme avec la névrine un chloroplatinate insoluble dans l'alcool. On recueille ce sel sur un filtre, on le dissout dans l'eau et on fait passer à travers la dissolution un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le platine. Le liquide filtré renferme du chlorhydrate de névrine qu'on peut faire cristalliser par évaporation dans le vide. On retire la névrine de son chlorhydrate en le décomposant par l'oxyde d'argent.

d. Propriétés. 1° Physiques. — La névrine est un liquide sirupeux, très-alcalin, soluble dans l'eau en toutes proportions.

2° Chimiques. — Par l'ébullition de sa solution aqueuse, la névrine se décompose en dégageant de la triméthylamine.

Elle empêche la coagulation de l'albumine par la chaleur et dissout l'albumine coagulée. La névrine se combine avec les acides. Le chlorure de triméthylhydroxéthylène-ammonium est en prismes incolores, très-déliquescents, très-solubles dans l'alcool. Ce chlorure se combine avec le tétrachlorure de platine. Le chloroplatinate formé est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

On a décrit également un hydrate de triméthylvinyl-ammonium : $Az\,(CH^3)^3\,(C^2H^3)\,OH$ qu'on a obtenu artificiellement. Bæyer admet que la névrine brute retirée du cerveau est un mélange de névrine pure et de base vinylique. D'après Liebreich, cette base vinylique passerait à l'état de névrine en fixant une molécule d'eau d'après la formule :

$$Az\,(CH^3)^3\,(C^2H^3)\,OH + H^2O = Az\,(CH^3)^3\,(C^2H^4.OH)\,OH.$$

Ce fait est généralement mis en doute par les auteurs.

§ 282. — Lécithine.

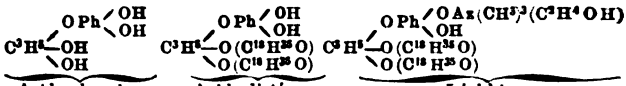
Étymologie : de λεκιθος, jaune d'œuf.

a. État naturel. — La lécithine se rencontre en abondance dans le cerveau, dans les nerfs, dans le jaune d'œuf, le sperme, les œufs de poisson (caviar), le pus, le sang, la

Digitized by Google

bile. On en a trouvé de petites quantités dans presque tous les liquides de l'économie.

b. Constitution. — La lécithine est une combinaison de névrine et d'acide distéarophosphoglycérique. L'acide distéarophosphoglycérique est lui-même de l'acide phosphoglycérique (V. § 274, p. 577) dans lequel deux atomes d'hydrogène des deux restes alcooliques de la glycérine ont été remplacés chacun par le radical de l'acide stéarique. La lécithine est donc un véritable sel de névrine. Elle est à la fois sel, éther, amine et alcool. Les formules suivantes feront comprendre la constitution de l'acide distéarophosphoglycérique et celle de la lécithine :



La lécithine est donc du distéarophosphoglycérate de triméthylhydroxéthylène-ammonium.

On comprend d'ailleurs qu'il peut exister plusieurs lécithines, suivant la nature des radicaux d'acides gras qui sont substitués aux deux atomes d'hydrogène de la glycérine dans l'acide phosphoglycérique. De fait, d'après des recherches récentes, on pourrait retirer plusieurs lécithines du jaune d'œuf.

c. Préparation. — On extrait la lécithine du jaune d'œuf en épuisant celui-ci par l'éther ou l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se sépare une huile et une substance visqueuse. On reprend le dépôt par un peu d'alcool chaud, on filtre et on soumet la solution à un froid de — 5° à — 20° dans un flacon couvert. La lécithine ne tarde pas à se déposer sous forme de petits grumeaux sphériques.

d. Propriétés. 1° Physiques. — La lécithine est blanche, à cristallisation confuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. L'eau la gonfle et la transforme en une espèce d'empois.

2° Chimiques. — La propriété fondamentale de la lécithine est de se décomposer sous l'influence des acides et des bases en névrine et en acide distéarophosphoglycérique. Ce dernier corps se saponifie lui-même facilement.

On a extrait du cerveau, par l'alcool bouillant, une ma-

Digitized by Google

tière blanche hygroscopique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, qui ne se décompose que lentement et imparfaitement quand on la soumet à l'ébullition dans une dissolution de baryte. On a donné à cette substance les noms de *cérébrine, cérébrote, acide cérébrique*. Aujourd'hui on la désigne généralement sous le nom de *cérébrine*. Cette matière non cristallisée est mal définie. Elle paraît avoir pour formule $C^{17}H^{33}AzO^{3}$. Elle diffère surtout de la lécithine en ce qu'elle ne renferme pas d'acide phosphoglycérique dans sa molécule et par conséquent ne donne pas d'acide phosphorique en se décomposant. La cérébrine paraît être constituée par des sels de névrine à acides gras (palmitique, stéarique, oléique). Liebreich et Diakonow la considèrent, au contraire, comme un glucoside.

Enfin, le *protagon* est un mélange de lécithine et de cérébrine. On a aussi donné à ce mélange les noms de *myélocome* (Kuhn) et de *matière grasse blanche* (Vauquelin). La *myéline* paraît également n'être que de la lécithine impure. Elle apparaîtrait au microscope sous forme de filaments spiroïdaux ou de fils avec des renflements ovoïdes. Neubauer [1] a obtenu ces formes *myéliques* sans myéline ni lécithine. Ces formes n'ont donc rien de caractéristique.

§ 283. — Aniline.

$Az H^{2}. C^{6}H^{5}$.

Synonymie : Phénylamine.

L'aniline s'obtient, dans le commerce, en réduisant la nitrobenzine avec le mélange de fer et d'acide acétique. (V. § 278, p. 590.)

L'aniline pure est un liquide incolore, d'une odeur désagréable, d'une saveur âcre. Elle est insoluble dans l'eau et plus lourde que ce liquide. Elle entre en ébullition à 184°. Elle brunit à l'air.

Lorsqu'on soumet l'aniline à l'action des agents d'oxydation (dichromate de potassium et acide sulfurique, chlorure de chaux), on obtient une belle coloration violette. L'oxy-

[1] Zeitsch. für *Anal. Chem.*, VI, 189.

Digitized by Google

dation par l'acide arsénique d'un mélange d'aniline et de son homologue supérieur la toluidine $C^7H^7.AzH^2$, mélange qui constitue l'aniline commerciale, donne de la *rosaniline*, qui est une triamine :

$$\underbrace{AzH^2.C^6H^6}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{2\,AzH^2.C^7H^7}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{O^3}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^{4}\\(C^7H^{6})^2\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3}_{\text{Rosaniline.}}$$

La rosaniline est incolore ; son chlorhydrate est la *fuchsine* du commerce. Il possède une magnifique couleur rouge. L'industrie produit aujourd'hui un grand nombre de matières colorantes dérivées de l'aniline.

§ 284. — Indican.

$C^{26}H^{31}AzO^{17}$?

a. État naturel. — L'indigotine, dont nous ferons l'histoire plus loin, est un produit tinctorial d'origine végétale, qui n'existe pas tout formé dans diverses plantes du genre indigofera. Celles-ci renferment un principe spécial, incolore, l'*indican*, principe susceptible de se décomposer, sous certaines influences, en indigotine et en une matière sucrée, l'*indiglucine* $C^6H^{10}O^6$. L'indican est donc un composé analogue aux glucosides. Nous ferons son histoire ici pour ne pas la séparer de celle de l'indigotine et de celle de l'indol. La constitution de l'indican est d'ailleurs encore mal connue et son rôle de glucoside est mis en doute par Baumann.

Certaines urines pathologiques possèdent la propriété remarquable de se colorer en bleu en se putréfiant à l'air. Quelquefois même, elles se couvrent d'une pellicule irisée dans laquelle on peut voir, au microscope, des aiguilles nettement cristallisées. On attribue ce phénomène à la présence dans l'urine d'une substance qui, sous l'influence des acides minéraux et d'un agent oxydant, donne naissance à de l'indigotine.

On a donné également à ce composé incolore le nom d'indican pour le rapprocher de la substance indigogène contenue dans certaines plantes. On a même cru que ces

Digitized by Google

deux matières indigogènes étaient identiques, mais l'indican de l'urine se décompose beaucoup plus difficilement que l'indican des plantes.

L'indican existerait même, d'après certains auteurs, en faibles proportions dans l'urine normale. Enfin, on a signalé la présence de l'indican dans le sang humain, dans le sang et l'urine de bœuf, dans l'urine du cheval et d'un grand nombre d'animaux. On l'a trouvé dans plusieurs cas dans la sueur de l'homme.

Les états pathologiques dans lesquels l'urine semble surtout en renfermer de notables proportions paraissent être : le carcinome du foie, les lésions de la moelle épinière, la hernie étranglée, certaines affections du tube digestif. L'indican apparaît dans les urines à la suite d'injections sous-cutanées d'indol. (V. § 286, p. 601.)

L'*uroxanthine* de Heller paraît n'être autre chose que de l'indican.

b. Préparation. — On prépare l'indican en précipitant l'urine fraîche avec du sous-acétate de plomb, filtrant et ajoutant au liquide filtré de l'ammoniaque Le nouveau précipité est recueilli sur un filtre lavé, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le plomb est précipité à l'état de sulfure ; on s'en débarrasse par filtration. Le liquide obtenu est évaporé d'abord à une douce chaleur, ensuite dans le vide. On obtient ainsi de l'indican impur.

On a indiqué plusieurs autres procédés d'extraction de l'indican. Aucun ne donne de produit parfaitement pur.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'indican, tel qu'on l'a obtenu jusqu'ici, se présente sous forme d'un liquide sirupeux, jaune, très-amer. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool et ne présente aucune réaction au papier de tournesol.

2° Chimiques. — Il se décompose dans l'urine, en présence des acides faibles, surtout à chaud, en indiglucine et en indigotine. (V. p. 599.) La décomposition a lieu spontanément lors de la putréfaction de l'urine ; c'est à ce moment que celle-ci se colore en bleu à sa surface. Les acides énergiques décomposent l'indican en produits divers et mal connus. Enfin, l'indican de l'urine résiste à l'action des alcalis bouillants. Ce caractère le différencie de l'indican végétal. L'indican est précipité de sa solution par l'acétate de plomb ammoniacal.

Digitized by Google

d. Recherche. — Des quantités considérables d'indican dans une urine peuvent devenir un symptôme. La recherche de l'indican est basée sur le dédoublement de ce corps, sous l'influence des acides et en présence des agents d'oxydation, en indigo bleu (V. § 285, p. 599) et en indiglucine.

On fait bouillir de l'urine fraîche avec de l'acide chlorhydrique chargé d'un peu de chlore. Sil y a de l'indican, l'urine ne tardera pas à se colorer en violet ou en bleu intense, par suite de la décomposition de ce corps. S'il n'y a dans une urine que peu d'indican, on extrait ce corps d'une certaine quantité d'urine, comme il a été dit plus haut, et on démontre la présence de l'indican dans le liquide sirupeux obtenu.

Lorsque les quantités d'indican sont un peu fortes dans une urine, la matière colorante bleue qui est insoluble dans l'eau, ne tarde pas à se séparer. On peut même doser l'indigo en opérant sur 200^{cc} à 300^{cc} d'urine et laissant déposer pendant douze heures au moins, recueillant le précipité sur un filtre lavé, séché et pesé, lavant ce précipité à l'eau chaude, puis à l'ammoniaque étendue pour enlever les acides hippurique et benzoïque, desséchant et pesant ce filtre. Dans tous les cas, on peut, en opérant ainsi, obtenir assez de bleu d'indigo pour caractériser cette substance. (V. § 285, p. 600.)

La décomposition de l'indican par les acides donne souvent naissance à une substance amorphe, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, à laquelle on a donné les noms de *rouge d'indigo* et d'*urrhodine*. La composition et les réactions de cette substance sont mal connues.

§ 285. — Indigotine.

$C^8 H^5 Az O$.

Synonymie : Indigo, bleu d'indigo, uroglaucine.

a. Préparation. — L'indigo du commerce est un produit tinctorial d'origine végétale. On l'obtient en faisant fermenter les tiges et les feuilles fraîches de plusieurs plantes du genre indigofera. Après plusieurs heures de fermentation,

Digitized by Google

on agite le liquide au contact de l'air ; il bleuit et ne tarde pas à déposer l'indigo sous forme d'un précipité grenu qu'on fait sécher et qu'on divise en morceaux. C'est là l'indigo du commerce. Cette matière doit sa couleur à une substance bleue, l'*indigotine*, qu'on obtient pure et en cristaux en soumettant à la sublimation l'indigo du commerce. L'indigotine est donc une substance définie ; l'indigo un mélange de plusieurs substances. On désigne toutefois souvent l'indigotine sous le nom d'indigo.

L'indigotine s'obtient aussi dans la décomposition de l'indican des urines, comme il a été dit. (V. § 284, p. 598.) Cette indigotine d'origine animale est absolument semblable à l'indigotine d'origine végétale.

D. Propriétés. 1° Physiques. — L'indigotine sublimée est en cristaux microscopiques (V. *fig.* 69) d'un bleu foncé avec des reflets cuivrés. Elle est sans saveur et sans odeur, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on la chauffe fortement dans un tube à essai, l'indigotine se sublime sous forme de vapeurs violettes analogues à celles de l'iode. Beale a examiné au microscope un dépôt d'indigotine formé dans une urine riche en indigo. La figure 71 montre les formes affectées par ces cristaux.

Fig. 69. — Cristaux d'indigotine.

Les cristaux obtenus par évaporation lente d'une solution alcoolique d'indigotine sont prismatiques. Leur aspect n'est pas le même que celui des cristaux obtenus par sublimation. (V. *fig.* 70.) (Méhu.)

2° Chimiques. — L'acide sulfurique concentré dissout l'indigotine en donnant des acides sulfoconjugués (acides sulfopurpurique et sulfindigotique). La solution d'indigo dans l'acide sulfurique est employée, dans les laboratoires, à la recherche des corps oxydants tels que l'acide azotique. En neutralisant, par un carbonate alcalin, la dissolution d'indigotine dans l'acide sulfurique, on obtient un sulfoindigotate alcalin qui est bleu et qui, en présence d'un excès d'alcali, se décolore facilement par les agents réducteurs. (V § 203, p. 430.)

Soumise à l'action des agents réducteurs, en présence des

Digitized by Google

alcalis, l'indigotine passe à l'état d'indigo blanc. Celui-ci est soluble dans la liqueur alcaline.

$$\underbrace{2\,(C^8H^5AzO)}_{\text{Indigotine.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^{16}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Indigo blanc.}}.$$

Les solutions d'indigo blanc, exposées à l'air, en absorbent l'oxygène et régénèrent l'indigo bleu. Les procédés de

Fig. 70. — Cristaux d'indigotine.

teinture à l'indigo sont basés sur cette réaction. C'est aussi pour cela que l'urine, dans laquelle de l'indigotine prend naissance par la décomposition de l'indican, se colore en bleu à la surface. Enfin, lorsqu'on recherche l'indican dans l'urine, on traite celle-ci par de l'acide chlorhydrique légèrement *chloré* pour obtenir l'indigo bleu.

Les oxydants (acide azotique, acide chromique) transforment l'indigotine en *isatine*. La matière colorante bleue est détruite et passe au jaune.

$$\underbrace{C^8H^5AzO}_{\text{Indigotine.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^8H^5AzO^2}_{\text{Isatine.}}$$

c. Caractères. — Les caractères de l'indigotine sont les suivants :

1° *Sous l'influence de la chaleur, il se forme des vapeurs violettes.*

Digitized by Google

2° *L'indigotine se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré.*

Fig. 71. — Dépôt d'indigotine dans une urine.

3° *La solution sulfurique, neutralisée par un carbonate alcalin, est réduite par une solution alcaline de glucose. Elle passe alors du bleu au jaune.* (V. § 203, p. 430.)

4° *En agitant au contact de l'air la liqueur ainsi décolorée, elle repasse au bleu en absorbant de l'oxygène.*

5° *La solution d'indigotine dans l'acide sulfurique est décolorée par l'acide azotique.*

§ 286. — Indol.

C^8H^7Az.

a. État naturel. — L'indol, dernier produit de réduction de l'indigotine, se produit, en petite quantité, dans la digestion pancréatique des matières albuminoïdes. D'après Nencki, cet indol passerait dans les urines à l'état d'indican. L'indol, introduit par injection sous-cutanée dans le torrent circulatoire d'un lapin, apparaît à l'état d'indigo bleu dans l'urine. L'indol est absorbé par les chylifères et oxydé dans le sang. L'oxydation de l'indol ne peut avoir lieu dans l'intestin même, car l'auteur s'est assuré que le bleu d'indigo, même s'il séjourne longtemps dans l'intestin, n'est nullement absorbé, mais traverse le tube digestif sans être altéré. Le bleu d'indigo se forme donc dans le sang et s'y adjoint du glucose pour passer dans l'urine à l'état d'indican. C'est là l'origine de l'indican qu'on trouve normalement en petite quantité, et, dans certains cas pathologiques, en fortes proportions dans l'urine.

Digitized by Google

b. Synthèse et constitution. — Bæyer et Emmerling ont réalisé la synthèse de l'indol et jeté quelque jour sur la constitution des composés du groupe indigotique. Ces chimistes ont obtenu l'indol en faisant fondre l'acide nitrocinnamique avec de la potasse caustique et projetant dans le mélange de la limaille de fer pour enlever l'oxygène du groupe nitreux. La réaction peut être exprimée par la formule :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{cases}C^2H^2-CO.OH\\ AzO^2\end{cases}}_{\text{Acide nitrocinnamique.}} = \underbrace{C^8H^7Az}_{\text{Indol.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}}$$

Bæyer considère l'indol comme constitué par une chaîne fermée, représentée par la formule :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2-CH\\ Az \quad //\end{cases}$$

L'indol serait donc une monamine tertiaire de la série aromatique.

L'indigotine est un produit de substitution oxygéné de l'indol ; sa constitution serait représentée par la formule :

$$C^6H^4\begin{cases}CO-CH\\ Az \quad //\end{cases} = C^8H^5AzO.$$

Enfin l'isatine, produit d'oxydation de l'indigotine, serait :

$$C^6H^3(O\dot{H})\begin{cases}CO-CH\\ Az \quad //\end{cases} = C^8H^5AzO^2.$$

c. Propriétés. — L'indol est une base faible d'une odeur particulière. Il se présente sous forme de cristaux feuilletés incolores. Il fond à 52°. Il est facilement volatil, mais ne peut être distillé sans altération. Il est assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Il passe à la distillation avec la vapeur d'eau. L'alcool et l'éther le dis-

Digitized by Google

solvent facilement. Enfin, l'acide azoteux donne dans les solutions aqueuses d'indol un volumineux précipité rouge formé de fines aiguilles. Cette réaction est caractéristique pour l'indol.

AMINES-ACIDES.

§ 287. — Glycocolle.

$Az H^2 CH^2 CO. OH$

Synonymie : Sucre de gélatine, glycine, acide acétamique.

a. État naturel. — Le glycocolle paraît se former en petite quantité dans la digestion pancréatique des matières albuminoïdes. Ce corps, type des amines-acides, est un produit de transformation des acides hippurique et glycocholique.

b. Modes de production. — Le glycocolle s'obtient :

1° *En traitant l'acide monochloracétique par l'ammoniaque.* (V. § 278, p. 587.)

2° *En mélangeant l'aldéhydate d'ammoniaque avec de l'acide cyanhydrique et soumettant le mélange à l'action de l'acide chlorhydrique, on obtient un homologue du glycocolle, l'alanine.* (V. § 258, p. 553.)

3° *En décomposant par l'acide chlorhydrique les solutions aqueuses des acides hippurique et glycocholique.*

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2. Az H (C^7 H^5 O) \\ | \\ CO. OH \end{array}}_{\text{Acide hippurique.}} + \underbrace{H^2 O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^7 H^5 O. OH}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CH^2. Az H^2 \\ | \\ CO. OH \end{array}}_{\text{Glycocolle.}}$$

On voit que l'acide hippurique est du glycocolle dont un atome d'hydrogène a été remplacé par le radical benzoyle.

c. Préparation. — On prépare facilement le glycocolle en soumettant la gélatine à l'ébullition, pendant plusieurs heures, avec de l'acide sulfurique. On neutralise la liqueur avec du carbonate de baryum, on filtre et on évapore. Le liquide sirupeux dépose, au bout de quelques jours, des cristaux de glycocolle.

Digitized by Google

d. Propriétés. 1° Physiques. — Le glycocolle est en gros cristaux incolores rhomboédriques ou prismatiques. (V. *fig.* 72.) Sa saveur est sucrée. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Fig. 72. — Cristaux de glycocolle.

2° Chimiques. — Le glycocolle, comme nous l'avons dit (V. § 278, p. 587), est à la fois une amine et un acide. Il se combine donc d'une part aux acides, d'autre part aux oxydes, en formant dans les deux cas des sels. Ex. :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{matrix} CH^2AzH^2 \\ | \\ COOK. \end{matrix}}_{\text{Glycocollate de potassium.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH^2AzH^2.HCl \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Chlorhydrate de glycocolle.}}$$

Sous l'influence des agents d'oxydation (permanganate de potassium), le glycocolle est transformé en acide oxamique [1]. (V. *Amides.*)

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2.AzH^4 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}}_{\text{Acide oxamique.}}$$

e. Caractères. — 1° Le glycocolle réduit déjà à froid, surtout à chaud, l'azotate mercureux.

---

[1] R. Engel, *Contributions à l'étude des glycocolles.* Paris, 1875.

Digitized by Google

2° Il donne, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge intense et se comporte, par conséquent, à la façon des acétates alcalins. Cette coloration ne disparaît pas sous l'influence de l'ébullition.

3° Traité par une goutte de phénol et de l'hypochlorite de sodium, le glycocolle donne une coloration bleue, comme l'ammoniaque, la méthylamine, la phénylamine, etc. (V. § 219, p. 469.) (R. Engel.)

4° Le glycocolle traité par une solution de sulfate de cuivre, puis par la potasse, se colore en bleu foncé. Il se forme dans ce cas du glycocollate de cuivre qui se précipite en aiguilles lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa dissolution aqueuse.

Le glycocolle ne se colore pas en rouge lorsqu'on le fait bouillir avec une solution de baryte caustique ou de potasse, comme l'indiquent certains ouvrages.

f. Transformation dans l'économie. — D'après Nencki, le glycocolle ingéré se transforme, dans l'économie, en urée.

Parmi les homologues du glycocolle, l'*alanine* $AzH^2.C^2H^4CO.OH$ n'a pas encore été rencontrée dans l'organisme animal.

La *butalanine* $AzH^2.C^4H^8CO.OH$ a été trouvée dans la rate et dans le pancréas du bœuf. La butalanine est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau. Sous l'influence de la chaleur, elle se sublime sans décomposition.

La *leucine* est très-répandue dans l'économie animale. Son étude sera faite plus loin.

Une autre amine-acide, la *sérine* $C^3H^7AzO^3$, a été obtenue en faisant bouillir pendant 24 heures le dégras de soie avec de l'acide sulfurique étendu. La sérine est à l'acide glycérique ce que le glycocolle est à l'acide glycolique, comme le font comprendre les formules suivantes :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide glycolique.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Glycocolle.}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide glycérique.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Sérine.}}$$

Digitized by Google

La sérine est donc à la fois amine, alcool secondaire et acide monobasique.

§ 288. — Leucine.

$Az H^3 . C^5 H^{10} CO . OH$.

Anciennes dénominations : Oxyde caséeux (Proust), aposépédine (Fourcroy), thymine (Gorup-Besanez).

a. État naturel. — La leucine se trouve constamment parmi les produits de putréfaction des matières albuminoïdes. Elle est très-répandue dans le règne animal. En général, elle est accompagnée de tyrosine. Elle existe normalement dans le pancréas (en grande quantité), dans la rate, le thymus, la glande thyroïde, le foie (en petite quantité), les glandes salivaires, les reins, les capsules surrénales, le cerveau et les glandes lymphatiques. On trouve également la leucine dans les enduits sébacés.

On rencontre la leucine dans l'urine, surtout dans le ramollissement du foie. On l'a aussi observée dans l'urine dans quelques autres maladies : typhus, variole, atrophie du foie. Le pus en renferme fréquemment.

b. Préparation. — La leucine se forme, en même temps que la tyrosine, dans la putréfaction des matières azotées animales et végétales. On l'obtient, en grande quantité, en décomposant à chaud ces matières azotées par les alcalis concentrés ou les acides étendus.

La méthode la plus simple, pour obtenir la leucine, consiste à faire bouillir 2 parties de rognures de corne de bœuf avec 5 parties d'acide sulfurique étendu de 13 fois son poids d'eau. On prolonge l'ébullition pendant environ 36 heures, en remplaçant constamment l'eau qui s'évapore. On sursature par un lait de chaux et on fait encore bouillir pendant plusieurs heures. On passe à travers un linge et on précipite l'excès de chaux par l'acide sulfurique. On filtre et on évapore. Il se dépose d'abord de la tyrosine beaucoup moins soluble dans l'eau que la leucine. On recueille les cristaux de tyrosine et on évapore de nouveau. La leucine se dépose maintenant. On la purifie par cristallisation, en rejetant les premiers produits qui renferment encore de la tyrosine. On purifie plus complétement la leucine en la faisant bouillir

Digitized by Google

avec du noir animal, filtrant et traitant la liqueur filtrée par de l'hydrate de plomb. On filtre de nouveau, on précipite par l'hydrogène sulfuré les petites quantités de plomb qui se trouvent dans le liquide. On se débarrasse par filtration du sulfure de plomb et on fait cristalliser la leucine. Le traitement à l'hydrate de plomb a pour but d'enlever à la leucine de petites quantités de matières sulfurées qui la souillent presque toujours et dont on ne peut pas la débarrasser par simple cristallisation.

c. **Propriétés.** 1° Physiques. — La leucine est un corps blanc, sans odeur et sans saveur ; elle cristallise en lamelles nacrées, douces au toucher, souvent en petites masses à cristallisation radiée. (V. *fig.* 73.) Sa densité est de 1,298. Elle est soluble dans 27 parties d'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude. L'alcool et l'éther n'en dissolvent que des traces. Elle se sublime à 170° sans fondre et sans se décomposer.

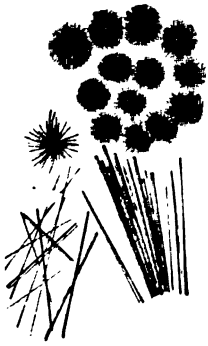


Fig. 73. — Cristaux de leucine.

2° Chimiques. — Les alcalis et les acides étendus dissolvent facilement la leucine.

Chauffée brusquement au-dessus de 170°, la leucine se décompose en anhydride carbonique et en amylamine d'après l'équation :

$$\underbrace{C^6H^{13}AzO^2}_{\text{Leucine.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{C^5H^{11}.AzH^2}_{\text{Amylamine.}}$$

La leucine se comporte comme le glycocolle à l'égard des bases et des acides.

La leucine, en solution alcaline, donne, sous l'influence de l'ozone, de l'acide valérique et de l'ammoniaque et ultérieurement des acides gras inférieurs. Le permanganate de potassium oxyde également la leucine, en donnant naissance à de l'acide valérique, à de l'acide oxalique et à de l'anhydride carbonique. Enfin, la leucine se décompose lentement en solution aqueuse. En présence de fibrine, la décomposition est plus rapide ; dans ce cas encore, il se produit de l'acide valérique et de l'ammoniaque.

Digitized by Google

d. Caractères. — 1° *Réaction de Scherer.* On évapore avec précaution de la leucine sur une lame de platine avec de l'acide azotique; il reste un résidu incolore, presque invisible. Chauffé avec quelques gouttes d'une solution de soude, le résidu se colore en jaune. Si l'on concentre avec précaution, le liquide se réunit, au bout de peu de temps, en une goutte oléagineuse, ne mouillant pas la lame de platine et roulant sur elle.

2° On chauffe fortement la leucine dans un tube à essai. Une partie se sublime, une autre se décompose et développe l'odeur caractéristique d'amylamine.

e. Physiologie. 1° Origine. — La leucine se forme dans l'organisme aux dépens des matières albuminoïdes. Elle est un des produits de leur désassimilation. Il en est de même des autres amines-acides que l'on trouve dans l'économie. Tous ces composés s'obtiennent d'ailleurs facilement, en dehors de l'organisme, en traitant les matières protéiques par les alcalis ou par les acides. La putréfaction des matières albuminoïdes détermine aussi la formation de leucine, comme nous l'avons dit.

2° Élimination. — La leucine se trouve rarement dans les urines et dans les fèces. Elle se transforme donc dans l'économie. Ainsi que nous l'avons dit, les agents d'oxydation décomposent la leucine en donnant naissance à de l'acide valérique et à d'autres acides gras. En même temps il se forme de l'ammoniaque et de l'anhydride carbonique. Les choses se passent probablement ainsi dans l'économie. On a remarqué, d'ailleurs, que l'acide valérique se trouvait, en général, dans les organes où l'on rencontrait également la leucine.

§ 289. — Tyrosine.

$C^9 H^{11} Az O^3$.

a. État naturel ; formation. — La tyrosine se rencontre dans le corps de l'homme à côté de la leucine, qu'elle accompagne presque toujours. Comme la leucine, la tyrosine se forme dans la putréfaction des matières albuminoïdes ou dans leur décomposition sous l'influence des acides et des bases. (V. § 288, p. 606.)

Digitized by Google

b. Constitution. — Les propriétés chimiques de la tyrosine sont semblables à celles du glycocolle et de la leucine. On considère donc la tyrosine comme une amine-acide. Lorsqu'on la fond avec de la potasse, elle fournit de l'acide paroxybenzoïque, isomère de l'acide salicylique. (V § 240, p. 512.) Elle semble donc devoir être rangée parmi les dérivés de l'acide paroxybenzoïque. C'est à ces faits que se bornent les indications que l'on possède sur la constitution de la tyrosine.

c. Propriétés. — La tyrosine est une substance blanche, soyeuse, inodore et insipide. Elle cristallise en aiguilles fines et cohérentes. (V. *fig.* 74.) Elle est presque complétement insoluble dans l'eau froide, soluble au contraire dans l'eau bouillante. Elle se dépose presque intégralement par le refroidissement, de sa solution dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther ne la dissolvent pas. La tyrosine se dissout facilement dans l'ammoniaque, la potasse, les acides étendus. Elle n'est pas sublimable, mais se décompose sous l'influence de la chaleur, en répandant une odeur de corne brûlée.

Fig. 74. — Cristaux de tyrosine.

d. Caractères. — Pour caractériser la tyrosine, on examine ses cristaux et on fait les essais suivants : 1° On chauffe la tyrosine sur une lame de platine ; on perçoit facilement l'odeur de corne brûlée.

2° (Réaction de Piria). La tyrosine, chauffée avec un peu d'acide sulfurique concentré, se dissout en prenant une teinte rouge passagère. Il se forme, dans ce cas, un acide sulfoconjugué. On neutralise par du carbonate de calcium et on filtre. La liqueur filtrée donne avec les sels ferriques une belle coloration violette.

3° (Réaction de Hoffmann). On traite la tyrosine mise en suspension dans un peu d'eau par quelques gouttes de

Digitized by Google

nitrate mercurique et d'acide nitrique fumant et on fait bouillir pendant quelques instants. On obtient une belle coloration rose qui plus tard se transforme en un précipité rouge.

4° (Réaction de Schérer). Quand on évapore avec précaution de la tyrosine avec de l'acide azotique sur une lame de platine, on obtient un résidu jaune qui devient rouge-brun en présence de la soude caustique.

§ 290. — Taurine.

$C^2H^7AzSO^3$.

a. État naturel. — La taurine existe dans les muscles de plusieurs espèces d'animaux, surtout d'animaux à sang froid, dans les reins et les poumons des mammifères, enfin, dans la viande de cheval. Elle se trouve, comme produit de décomposition des acides de la bile, dans l'intestin et les fèces de l'homme. Dans certains cas pathologiques, on la rencontre dans le sang, les transsudats et même dans l'urine.

b. Constitution; préparation. — La taurine, comme le glycocolle, est une amine-acide. Elle dérive d'un éther qui est encore à la fois alcool et acide, l'*acide iséthionique*. Cet acide est de l'acide *hydroxéthylène-sulfureux*, autrement dit, il dérive de l'acide sulfureux par la substitution de l'hydroxéthylène (V. § 195, p. 394) à un atome d'hydrogène de cet acide. Cet éther renferme donc encore un oxhydryle alcoolique qui appartient à l'oxéthylène et un oxhydryle acide appartenant à l'acide sulfureux. Sa constitution est représentée par la formule

$$\begin{array}{l} CH^2-OH \\ | \\ CH^2-O-SO-OH. \end{array}$$

1° On obtient la taurine en traitant l'acide chloréthylsulfureux par l'ammoniaque.

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2-O-SO-OH \end{array}}_{\text{Acide chloréthyl-sulfureux.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CH^2AzH^2 \\ | \\ CH^2.-O-SO-OH \end{array}}_{\text{Taurine.}}$$

Digitized by Google

2° La taurine est un produit de dédoublement de l'acide taurocholique, l'un des acides de la bile, sous l'influence des agents d'hydratation..

On prépare la taurine qui résulte du dédoublement de l'acide taurocholique, en faisant bouillir pendant plusieurs heures la bile avec de l'acide chlorhydrique étendu ; on décante le liquide pour le séparer de l'acide cholalique et de la dyslysine et on le concentre. On l'abandonne à lui-même jusqu'à ce que le chlorure de sodium se soit déposé, on évapore de nouveau un peu l'eau-mère et l'on précipite la taurine par l'alcool absolu ajouté en assez grande quantité. On la purifie par cristallisation dans l'eau.

On peut aussi purifier plus complétement la taurine en évaporant à siccité les eaux-mères, traitant le résidu par l'alcool absolu pour enlever le chlorhydrate de glycocolle formé en même temps; on dissout ensuite dans de l'alcool faible et bouillant la partie insoluble dans l'alcool absolu. On dissout ainsi la taurine. On traite la solution par de l'acétate de plomb qui ne précipite pas la taurine. On précipite le plomb qui se trouve dans le liquide filtré par un courant d'hydrogène sulfuré, on sépare le sulfure de plomb par une nouvelle filtration et l'on évapore à siccité. Le résidu est traité par de l'alcool absolu, et la partie insoluble dissoute dans l'eau est abandonnée à la cristallisation.

Fig. 75. — Cristaux de taurine.

c. Propriétés. — La taurine cristallise en beaux prismes transparents, quadrangulaires ou hexagonaux, terminés aux deux extrémités par des pyramides à quatre faces. (V. *fig.* 75.) Elle se dissout dans 15 à 16 parties d'eau froide, beaucoup plus facilement dans l'eau bouillante. L'alcool absolu et l'éther ne la dissolvent pas; mais l'alcool étendu la dissout un peu à froid, assez facilement à chaud.

Digitized by Google

Sa solution dans l'eau est neutre aux papiers réactifs. Les solutions des sels métalliques et le tannin ne la précipitent pas. On peut faire bouillir la taurine sans l'altérer, soit avec des acides étendus, soit avec une solution étendue de potasse. La chaleur ne la décompose qu'au-dessus de 240°.

Nous avons déjà dit que la taurine était une amine-acide dérivée de l'acide iséthionique. Comme les amines en général (V. § 278, p. 590), la taurine est décomposée par l'acide azoteux. Les produits de la décomposition sont de l'acide iséthionique de l'eau et de l'azote. Comme le glycocolle et ses homologues, la taurine forme avec les oxydes métalliques de véritables sels. (R. Engel.)

d. Caractères. — La stabilité de la taurine, sa non-précipitation par l'acétate de plomb et les solutions métalliques en général, permettent de l'isoler facilement. Pour rechercher la présence de la taurine dans un liquide de l'économie, on opère comme on l'a fait pour sa préparation et sa purification.

On caractérise la taurine :

1° *Par l'examen microscopique de ses cristaux* (V. *fig.* 75);

2° *En la fondant avec un mélange de soude et de nitrate de potassium.* Il se forme du sulfate de potassium qu'on peut caractériser. Pour plus de précision, on peut doser l'acide sulfurique formé.

Lorsqu'on chauffe la taurine sur une lame de platine, elle se gonfle et finit par fondre en dégageant de l'*anhydride sulfureux* et des vapeurs épaisses. Il reste un charbon difficilement combustible.

e. Physiologie. — La présence de la taurine dans le contenu de l'intestin de l'homme et quelquefois dans l'urine s'explique par la facile décomposition de l'acide taurocholique. Le dédoublement de l'acide taurocholique est, en effet, beaucoup plus facile que celui de l'acide glycocholique. Dans l'urine ictérique, on trouve quelquefois les acides glycocholique et cholalique, mais pas d'acide taurocholique. Cet acide, dans ces cas, est donc décomposé dans l'économie, et la présence, dans les fèces ou dans l'urine, de la taurine, l'un des produits de cette décomposition, en est la conséquence.

Nous voyons que la taurine est, en partie du moins, éliminée en nature par les fèces et quelquefois par les urines. Mais la quantité de taurine ainsi éliminée est très-faible, et

Digitized by Google

il est très-probable que la taurine subit partiellement aussi des transformations avant de sortir de l'économie.

Sous l'influence de la potasse en fusion, la taurine se décompose en ammoniaque, sulfate et acétate de potassium. Buchner a fait la très-intéressante remarque qu'en présence du mucus de la vésicule biliaire, agissant comme ferment et en liqueurs alcalines, la taurine subit la même transformation que sous l'influence de la potasse en fusion. Il est donc probable que la taurine se transforme partiellement, dans l'économie, ainsi que nous venons de le dire. L'acide sulfureux et l'acide acétique sont oxydés ultérieurement. Nous trouverions dans cette transformation l'une des origines des sulfates qui sont éliminés par l'urine.

Récemment Salkowski [1] a constaté que la taurine se transformait en acide sulfurique dans l'organisme des herbivores. D'après l'auteur, chez les carnivores la taurine serait en partie éliminée en nature par les urines. La majeure partie se transforme dans l'économie, en fixant les éléments de l'acide cyanique, en acide taurocarbamique. Cet acide est analogue à l'acide hydantoïque. (V. § 305.)

L'iséthionamide est un isomère de la taurine. Sa constitution est représentée par la formule :

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2-O-SO-AzH^2. \end{array}$$

On l'obtient en soumettant l'iséthionate d'ammonium à l'action de la chaleur. (V. *Amides.*)

§ 291. — GUANIDINES.

Constitution. — La guanidine est une triamine. Elle dérive de trois molécules d'ammoniaque dans lesquelles quatre atomes d'hydrogène ont été remplacés par un atome de carbone tétratomique. On a obtenu la guanidine en faisant

(1) Société chim. de Berlin, janvier 1872.

Digitized by Google

agir l'ammoniaque sur la cyanamide qui est en réalité de la carbodiimide. (V. *Cyanamide.*)

$$\underbrace{C\begin{cases}=AzH\\ \equiv AzH\end{cases}}_{\text{Cyanamide.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{C\begin{cases}-AzH^2\\ -AzH^2\\ \equiv AzH\end{cases}}_{\text{Guanidine.}} = CH^4Az^3$$

La simple inspection de la formule de constitution de la guanidine permet de comprendre l'existence de guanidines substituées, c'est-à-dire de composés qui dérivent de la guanidine par la substitution de radicaux à un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

De fait, on obtient la méthylguanidine, l'éthylguanidine, la phénylguanidine, etc., en faisant agir la cyanamide sur la méthylamine, l'éthylamine, la phénylamine, etc.

$$\underbrace{C\begin{cases}=AzH\\ \equiv AzH\end{cases}}_{\text{Cyanamide.}} + \underbrace{AzH^2C^6H^5.}_{\text{Phénylamine.}} = \underbrace{C\begin{cases}-AzH.C^6H^5\\ -AzH^2\\ \equiv AzH\end{cases}}_{\text{Phénylguanidine.}}$$

Mais le glycocolle est une amine aussi, amine dont le radical alcoolique possède la fonction acide. Aussi le glycocolle s'unit-il à la cyanamide comme la phénylamine. La guanidine substituée obtenue ainsi a reçu le nom de glycocyamine.

$$\underbrace{C\begin{cases}=AzH\\ \equiv AzH\end{cases}}_{\text{Cyanamide.}} + \underbrace{AzH^2-CH^2-CO.OH}_{\text{Glycocolle.}} = \underbrace{C\begin{cases}-AzH-CH^2-CO.OH.\\ -AzH^2\\ \equiv AzH\end{cases}}_{\text{Glycocyamine.}}$$

Un grand nombre d'autres corps analogues à la glycocyamine ont été obtenus en faisant agir la cyanamide sur les amines-acides. Volhard a obtenu la créatine, corps important que l'on rencontre dans l'économie animale, par l'union de la cyanamide et du méthylglycocolle.

$$\underbrace{C\begin{cases}=AzH\\ \equiv AzH\end{cases}}_{\text{Cyanamide.}} + \underbrace{AzH(CH^3)-CH^2-CO.OH}_{\substack{\text{Méthylglycocolle.}\\ \text{(Sarcosine.)}}} = \underbrace{C\begin{cases}-Az(CH^3)-CH^2-CO.OH\\ -AzH^2\\ \equiv AzH\end{cases}}_{\text{Créatine.}}$$

Digitized by Google

Baumann a obtenu le produit d'addition de la cyanamide et de l'alanine (alacréatine). La taurine, que nous avons considérée comme une amine-acide, s'unit également à la cyanamide pour donner un composé analogue à la créatine. (R. Engel.)

Les amines-acides peuvent donc se combiner avec la cyanamide et donner ainsi naissance à des guanidines substituées; on peut donner à ces composés le nom générique de *créatines*. La créatine est, en effet, le plus important de ces composés.

Les produits de décomposition des guanidines et des créatines sont absolument analogues. La guanidine se décompose, sous l'influence des bases, en fixant de l'eau, en ammoniaque et en urée; la glycocyamine en glycocolle et en urée; la créatine en méthylglycocolle et en urée, etc. Les formules suivantes font ressortir ces analogies :

$$\underbrace{C\begin{cases}-AzH^2\\-AzH^2\\=AzH\end{cases}}_{\text{Guanidine.}} + \underbrace{HOH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Urée.}}$$

$$\underbrace{C\begin{cases}-AzH-CH^2-CO.OH\\-AzH^2\\=AzH\end{cases}}_{\text{Glycocyamine.}} + \underbrace{HOH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{AzH^2-CH^2-CO.OH}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Urée.}}$$

La créatine nous apparaît donc comme une guanidine substituée résultant de l'union de la cyanamide et du méthylglycocolle.

§ 292. — Créatine.

$C^4H^9Az^3O^2$.

a. État naturel. — La créatine se trouve constamment dans le suc des muscles lisses et striés de toutes les classes d'animaux. On la rencontre aussi dans le cerveau, dans le sang, dans le liquide amniotique et dans les exsudats. L'urine en renferme quelquefois; mais la créatine semble se former, dans l'urine, aux dépens de la créatinine par fixation d'eau.

Digitized by Google

b. Préparation. — Un grand nombre de procédés ont été indiqués pour extraire de la sérosité des muscles la créatine et les autres matières extractives qu'elle renferme. Nous donnerons ici le procédé de Liebig et celui de Stœdeler. Ces procédés ont, en effet, servi de bases aux autres procédés qui ont pour but l'extraction spéciale ou le dosage de tel ou tel corps qui se trouve dans le sérum musculaire.

1° *Procédé de Liebig.* On traite de la viande finement hachée par son volume d'eau froide. Au bout de vingt-quatre heures, on exprime et on reprend le résidu par de l'eau à 55°. On réunit les liqueurs et on porte à l'ébullition pour coaguler l'albumine. On filtre et on ajoute de l'eau de baryte tant qu'il se forme un trouble ; on précipite ainsi l'acide phosphorique à l'état de phosphate de baryum insoluble. On filtre et, dans le liquide filtré et chauffé, on dirige un courant d'anhydride carbonique pour précipiter l'excès de baryte ; on filtre de nouveau et on concentre. Au bout de quelques jours, la majeure partie de la créatine se dépose. On recueille les cristaux de créatine sur un filtre et on ajoute de l'alcool aux eaux-mères. La taurine, la dextrine et la sarcine se déposent, tandis que le liquide alcoolique tient en dissolution les lactates alcalins.

2° *Procédé de Stœdeler.* La viande hachée menu est délayée dans l'alcool. On chauffe modérément et on exprime. Le résidu est traité par de l'eau tiède (à 50°) pendant plusieurs heures. On exprime une seconde fois et on réunit les liquides des deux opérations. On chasse l'alcool par distillation, on filtre pour séparer l'albumine, on réduit les liqueurs et on y ajoute de l'acétate neutre de plomb jusqu'à cessation de précipité. On filtre et on ajoute du sous-acétate de plomb. Après douze heures, on recueille le précipité plombique sur un filtre. Au liquide filtré on ajoute de l'acétate mercurique, et, après un repos prolongé, on recueille ce deuxième précipité sur un filtre. On traite la liqueur filtrée par un courant d'hydrogène sulfuré, on se débarrasse des sulfures précipités, par filtration, et on concentre entre 40° et 50°. La créatine se dépose en cristaux.

On met le précipité obtenu par le sous-acétate de plomb en suspension dans l'eau et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre, et, par des cristallisations successives, on obtient la xanthine et l'inosite.

On traite de même le précipité obtenu par l'acétate mercurique. On obtient alors de la xanthine et de la sarcine.

Digitized by Google

Pour la purification complète de ces corps, voir *Xanthine* et *Sarcine*.

c. Propriétés. 1° Physiques. — La créatine, purifiée par cristallisation, est un corps blanc, inodore, à saveur amère. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux, avec une molécule d'eau de cristallisation. (V. *fig.* 76.) Ces cristaux perdent leur eau à 100°. La créatine se dissout dans 74 parties d'eau froide ; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool n'en dissout que des traces.

Fig. 76. — Cristaux de créatine.

2° Chimiques. — Chauffée au-dessus de 100°, la créatine se décompose facilement. La solution de créatine n'agit pas sur le papier de tournesol. La créatine est une amine qui renferme encore le groupement acide CO. OH. Aussi a-t-on obtenu des combinaisons salines de créatine avec les acides (Dessaignes) et avec les oxydes métalliques. (R. Engel.)

Les acides concentrés font perdre une molécule d'eau à la créatine et la transforment en créatinine.

$$\underbrace{C\begin{cases}Az(CH^3)CH^2.CO.OH\\ Az\,H^2\\ Az\,H\end{cases}}_{\text{Créatine.}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C\begin{cases}Az(CH^3)-CH^2\\ Az\,H-CO\\ Az\,H\end{cases}}_{\text{Créatinine.}}$$

La transformation de la créatine en créatinine a aussi lieu, lorsqu'on soumet pendant longtemps à l'ébullition une solution aqueuse de cette substance.

Maintenue en ébullition avec de l'eau de baryte, la créatine fixe les éléments d'une molécule d'eau et se dédouble en urée et en sarkosine. La sarkosine n'est autre chose que du méthylglycocolle.

$$\underbrace{C\begin{cases}Az(CH^3)-CH^2-CO.OH\\ Az\,H^2\\ Az\,H\end{cases}}_{\text{Créatine.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CO\begin{cases}Az\,H^2\\ Az\,H^2\end{cases}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{Az\,H(CH^3)-CH^2-CO.OH}_{\text{Sarkosine.}}$$

d. Caractères. — On caractérise la créatine :

1° En la transformant en créatinine et caractérisant cette dernière substance.

Digitized by Google

2° En formant le composé argentique de la créatine. La créatine n'est précipitée ni par l'azotate d'argent, ni par l'azotate d'argent ammoniacal. Mais si l'on ajoute à de la créatine en excès, de l'azotate d'argent d'abord, puis un peu de potasse étendue, on obtient un précipité blanc. Si l'on continue l'addition de la potasse, le précipité blanc se redissout ; on obtient alors un liquide citrin qui, au bout de quelques instants, se prend en une masse gélatineuse assez consistante pour qu'il soit possible de renverser le vase dans lequel s'est faite l'expérience. Si l'on abandonne à elle-même cette gelée, elle brunit rapidement et, au bout de quelques heures, elle devient complétement noire. Cette réduction s'opère instantanément à chaud. (R. Engel.)

3° En ajoutant du sublimé corrosif à une solution saturée de créatine en excès et en traitant le mélange par un peu de potasse, on obtient un précipité blanc qui noircit lorsqu'on le chauffe au sein de la liqueur mère. (R. Engel.)

e. Physiologie. — La créatine est un produit de désassimilation des matières albuminoïdes. Elle est pour ainsi dire un terme moyen entre les substances protéiques et les matières azotées plus simples (urée). On la trouve constamment dans les muscles des animaux ; dans les urines, on ne trouve que de la créatinine. La créatine semble donc se transformer en créatinine, en perdant de l'eau, et être éliminée sous cette forme. La facile décomposition de la créatine en sarkosine et en urée rend très-probable la décomposition partielle de ce corps dans l'organisme. Munk a, en effet, trouvé : 1° que la créatine introduite dans le sang ou dans l'estomac produit une augmentation de la créatinine et de l'urée contenues dans l'urine ; 2° que la quantité de créatinine éliminée par les urines est plus faible avec une nourriture végétale qu'avec une nouriture animale.

§ 293. — Créatinine.

$C^4 H^7 Az^3 O$.

a. État naturel. — La créatinine se trouve normalement et d'une manière constante dans l'urine de l'homme et dans celle de plusieurs mammifères. On a signalé sa présence dans d'autres liquides de l'économie ; d'après plusieurs au-

Digitized by Google

teurs, la créatinine se serait formée, dans ces cas, aux dépens de la créatine, par suite de l'action de la chaleur trop longtemps prolongée pendant la préparation.

D'après Neubauer, un homme de moyenne taille, qui fait usage d'une bonne alimentation mixte, élimine en vingt-quatre heures 0gr,6-1gr,3 de créatinine.

b. Préparation. — On obtient la créatinine en faisant bouillir la créatine avec de l'acide sulfurique étendu et saturant l'acide par du carbonate de baryum. On filtre, on fait bouillir et on évapore jusqu'à cristallisation.

Neubauer indique la méthode suivante pour extraire la créatinine de l'urine. On traite celle-ci par un lait de chaux jusqu'à neutralisation et on ajoute du chlorure de calcium. On précipite ainsi les phosphates. On évapore le liquide filtré à consistance sirupeuse. On épuise le résidu ainsi obtenu avec de l'alcool absolu. On laisse reposer, on filtre et on mélange ce liquide clair avec une solution concentrée et neutre de chlorure de zinc. Il se sépare une combinaison cristallisée de chlorure de zinc et de créatinine. La séparation de cette combinaison est complète après quarante-huit heures. On délaye cette combinaison dans l'eau et on y ajoute de l'hydrate de plomb. Il se sépare du chlorure de plomb et de l'oxyde de zinc, et la créatinine reste en solution. On fait cristalliser.

Fig. 77. — Créatinine.

Si l'on fait agir longtemps l'oxyde de plomb sur la combinaison de créatinine et de chlorure de zinc, on trouve dans le résidu beaucoup de créatine. La créatinine absorbe, en effet, de l'eau par l'action prolongée de l'oxyde de plomb en excès et se transforme en créatine.

c. Propriétés. 1° Physiques. — La créatinine est en prismes (V. *fig.* 77) brillants, incolores, d'une saveur alcaline prononcée. Elle est soluble dans environ 12 parties d'eau

Digitized by Google

froide. L'eau bouillante la dissout encore plus facilement. 100 parties d'alcool froid dissolvent une partie de créatinine. L'alcool bouillant la dissout plus abondamment. Elle est presque insoluble dans l'éther. La créatinine n'est pas volatile.

2° Chimiques. — La créatinine est la base la plus puissante qui se trouve dans l'économie. Elle déplace l'ammoniaque de ses combinaisons avec les acides et forme avec ceux-ci des sels neutres parfaitement cristallisés.

La créatinine se combine aussi à certains sels. La plus importante de ces combinaisons est le chlorure double de zinc et de créatinine. On l'obtient en ajoutant à une dissolution de créatinine une solution concentrée de chlorure de zinc parfaitement neutre. Il se produit immédiatement un précipité cristallin de chlorure double de zinc et de créatinine. Ce composé a pour formule $C^4H^7Az^3O, ZnCl^2$. Lorsque les cristaux se sont formés lentement, ils sont prismatiques; si la précipitation s'est faite rapidement, on ne voit au microscope que de fines aiguilles qui sont groupées concentriquement. (V. *fig.* 78.)

Fig. 78. — Chlorure double de zinc et de créatinine.

La créatinine, abandonnée pendant un certain temps en présence des alcalis, fixe de l'eau et repasse à l'état de créatine.

d. Caractères. — On caractérise la créatinine de la manière suivante :

1° On constate sa réaction alcaline.

2° On précipite sa solution aqueuse par le chlorure de zinc et on examine le précipité au microscope pour s'assurer qu'il est composé de cristaux en aiguilles.

3° L'azotate d'argent, mélangé avec une solution pas trop étendue de créatinine, se prend en une masse d'aiguilles

Digitized by Google

cristallines. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau bouillante et se séparent par le refroidissement.

4° Le chlorure mercurique se comporte d'une façon analogue lorsqu'on le fait agir sur une dissolution de créatinine.

5° La créatinine réduit l'oxyde mercurique et même, à la longue, l'oxyde cuivrique.

§ 294. — COMPOSÉS CYANOGÉNÉS.

L'azote fonctionne le plus souvent comme trivalent, ainsi que nous l'avons vu. En se combinant avec le carbone tétratomique, il forme un radical ($-C\equiv Az$) monoatomique. On a donné à ce radical $(CAz)'$ le nom de *cyanogène* et on le représente par le symbole $Cy=CAz$. Il entre dans un grand nombre de composés importants qui portent le nom de *composés cyanogénés*.

Le cyanogène existe à l'état de liberté. Mais la formule de ce corps doit être doublée, comme les formules du chlore, du brome et de l'iode libres.

Le cyanogène nous apparaît alors comme une diamine tertiaire $(C^2)^{vi}Az^2$ dont la constitution est exprimée par la formule rationnelle :

$$\begin{array}{c} C\equiv Az \\ | \\ C\equiv Az. \end{array}$$

§ 295. — Cyanogène.

a. Modes de production ; préparation. — 1° Le cyanogène a été obtenu en dirigeant un courant d'air atmosphérique sur un mélange de charbon et de baryte caustique chauffé au rouge. L'azote de l'air atmosphérique s'unit au charbon et il se forme du cyanure de baryum.

2° *On prépare le cyanogène libre en soumettant à la distillation le cyanure mercurique.* Ce corps se dédouble en mercure et en cyanogène.

$$\underbrace{HgCy^2}_{\text{Cyanure mercurique.}} = \underbrace{Cy^2}_{\text{Cyanogène.}} + \underbrace{Hg}_{\text{Mercure.}}.$$

Digitized by Google

Il se forme toujours, dans cette opération, un composé noir qui se transforme en cyanogène lorsqu'on le chauffe dans un gaz inerte. Ce composé est un polymère du cyanogène $(CAz)^2$. Il a reçu le nom de *paracyanogène*.

b. Propriétés. 1° Physiques. — Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur d'essence d'amandes amères. Sa densité est de 1,8064. Il se liquéfie entre — 25° et — 30° et se solidifie au-dessous de — 34°. L'eau en dissout 4,5 fois et l'alcool 23 fois son volume.

2° Chimiques. — Le cyanogène brûle à l'air, avec une flamme pourpre. Sa solution aqueuse brunit rapidement en donnant des produits mal définis (*acide azulmique*) et de l'oxalate d'ammonium.

$$\underbrace{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix}}_{\text{Cyanogène.}} + \underbrace{4\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\begin{matrix} CO.\,OAzH^4 \\ | \\ CO.\,OAzH^4. \end{matrix}}_{\text{Oxalate d'ammonium.}}$$

Chauffé avec un métal alcalin, le cyanogène, comme le chlore, se combine avec ce métal. Il se forme ainsi un cyanure alcalin.

$$\underbrace{Cy^2}_{\text{Cyanogène.}} + \underbrace{K^2}_{\text{Potassium.}} = \underbrace{2\,CyK}_{\text{Cyanure de potassium.}}$$

En présence de la potasse, le cyanogène donne naissance à un mélange de cyanure et de cyanate de potassium, de même que le chlore donne un mélange de chlorure et d'hypochlorite de potassium.

$$\underbrace{Cy^2}_{\text{Cyanogène.}} + \underbrace{2\,KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{CyK}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{CyOK}_{\text{Cyanate de potassium.}} + \underbrace{H^2O.}_{\text{Eau.}}$$

Ces propriétés du cyanogène nous font voir que ce corps fonctionne comme un corps simple et qu'il se rapproche du chlore, du brome et de l'iode. Comme ces éléments, il s'unit à l'hydrogène en donnant naissance à un acide CyH, l'acide *cyanhydrique*. La constitution de cet acide est repré-

Digitized by Google

sentée par la formule : $H—C\equiv Az$. L'acide cyanhydrique peut donc être considéré comme une monamine tertiaire, c'est-à-dire comme de l'ammoniaque dans laquelle les trois atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical triatomique $(H—C^{IV})'''$. Les éthers cyanhydriques qui dérivent de l'acide cyanhydrique par la substitution d'un radical d'alcool à l'hydrogène, sont donc également des monamines tertiaires. On a donné à ces éthers le nom de *nitriles*. (V. § 298.)

§ 296. — Acide cyanhydrique.

Cy H.

Découvert en 1782 par Scheele. — *Synonymie :* Acide prussique.

a. Emploi en médecine. — L'acide prussique est un des plus violents poisons que l'on connaisse. A la dose de 5 centigrammes pris en une fois, il amène presque instantanément la mort de l'homme.

On emploie l'acide prussique en médecine comme calmant. On ne l'administre qu'à doses très-faibles. En ajoutant 9 fois son poids d'eau à l'acide cyanhydrique anhydre, on a l'*acide prussique médicinal*.

b. Modes de production. — On obtient l'acide prussique dans un grand nombre de circonstances :

1° Il se trouve dans les eaux distillées préparées avec les feuilles du laurier-cerise, les feuilles ou les fleurs du pêcher, les amandes amères de l'amandier, du pêcher, du cerisier, etc. ; le suc de la racine du Jatropha manihot en renferme aussi. Dans toutes ces plantes, c'est presque toujours par l'action de l'eau sur l'amygdaline que l'acide prussique se forme. (V. § 275, p. 578.)

2° Lorsqu'on fait passer de l'azote sur du charbon chauffé au rouge, en présence des alcalis, on obtient un cyanure.

$$\underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}} + \underbrace{C^3}_{\text{Carbone.}} + \underbrace{Ba\,O}_{\text{Baryte.}} = \underbrace{(C\,Az)^2\,Ba}_{\text{Cyanure de baryum.}} + \underbrace{C\,O}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

3° Par la déshydratation du formiate ammonique sous

Digitized by Google

l'influence de la chaleur, on obtient aussi de l'acide prussique. (V. § 298.)

4° Berthelot a préparé cet acide en soumettant à l'action de l'étincelle électrique un mélange d'azote et d'acétylène.

$$\underbrace{C^2H^2}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{2\,Az}_{\text{Azote.}} = \underbrace{2\,CAzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

5° L'action de l'ammoniaque sur le chloroforme, en présence de la potasse et à chaud, donne naissance à de l'acide prussique.

$$\underbrace{CHCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{3\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{CAzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

c. Préparation. — 1° *Procédé de Gay-Lussac ou du Codex.* On traite le cyanure de mercure par l'acide chlor-

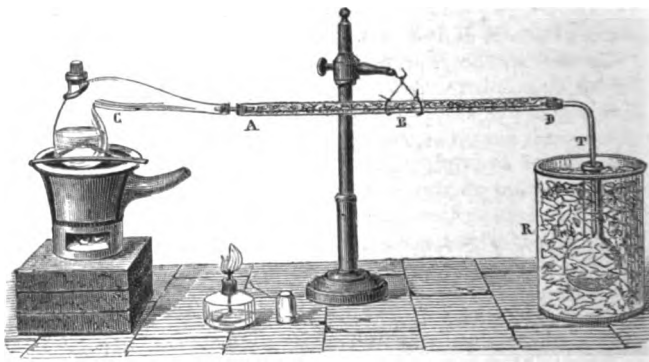


Fig. 79. — Préparation de l'acide cyanhydrique.

hydrique et l'on chauffe. On fait passer les vapeurs dans un tube de verre contenant dans la première partie du marbre concassé et plus loin du chlorure de calcium, et on les recueille dans un matras placé dans un mélange réfrigérant, où elles se condensent. (V. *fig.* 79.) Le marbre retient l'acide chlorhydrique entraîné ; quant à l'acide prussique, il est trop

Digitized by Google

faible pour agir sur le marbre. Il se dessèche dans la seconde partie du tube où se trouve le chlorure de calcium. Il faut avoir soin de chauffer légèrement ce tube pour que l'acide ne s'y condense pas.

Ce procédé ne donne pas tout l'acide prussique que devrait fournir le cyanure de mercure. En effet, une partie de l'acide prussique se combine avec le sublimé corrosif formé et la combinaison ne se défait qu'à une température qu'on n'atteint pas dans la préparation.

Bussy et Buignet ont annulé cette perte en ajoutant du chlorure ammonique au mélange de cyanure de mercure et d'acide chlorhydrique. Le chlorure ammonique se combine avec le sublimé corrosif au fur et à mesure de sa formation et le soustrait ainsi à l'action de l'acide prussique.

2° On peut aussi obtenir l'acide anhydre, en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans un tube renfermant du cyanure de mercure sec, et à l'extrémité un peu de carbonate de plomb pour retenir l'excès d'hydrogène sulfuré.

Dans les pharmacies, où l'on n'a besoin que d'acide étendu, on emploie de préférence les procédés suivants.

3° On traite le ferrocyanure de potassium par l'acide sulfurique étendu. L'acide prussique se forme d'après la formule :

$$\underbrace{2\,FeCy^6K^4}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + \underbrace{3\,SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{3\,SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{6\,CyH}_{\text{Acide prussique.}} + \underbrace{FeCy^6K^2Fe}_{\text{Ferrocyanure ferroso-potassique.}}.$$

On mélange l'acide sulfurique et l'eau, et quand le mélange est refroidi, on le verse sur le ferrocyanure qu'on a pulvérisé et introduit dans une cornue. On distille. — On peut immédiatement obtenir l'acide anhydre en relevant le col de la cornue, de façon à faire retomber l'eau dans la cornue, dirigeant l'acide prussique sur du chlorure de calcium desséché, puis le recevant dans un matras placé dans un mélange réfrigérant.

4° On peut même dans les pharmacies se dispenser de distillation. En traitant le cyanure de potassium par de l'acide tartrique, il se précipite du tartrate acide de potassium, et l'acide prussique reste en solution.

5° Enfin, en employant le cyanure d'argent et l'acide chlorhydrique, il est facile d'obtenir de l'acide prussique

Digitized by Google

un degré de dilution connu. On laisse déposer le chlorure d'argent formé, et lorsque la liqueur est claire, on décante.

d. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide prussique est un liquide incolore doué d'une forte odeur d'essence d'amandes amères ; il est faiblement acide. Il se solidifie à — 15°. Sa propre évaporation peut amener un froid capable de le faire cristalliser. Il bout à 26°,5 ; ses vapeurs brûlent avec une flamme violette. Il se mêle à l'eau en toutes proportions ; l'alcool le dissout également.

2° Chimiques. — L'acide prussique se décompose à la lumière, avec formation d'ammoniaque et d'un dépôt brun. Quelques gouttes d'un autre acide empêchent la décomposition ? Absolument pur, il n'est pas décomposé. (Gautier.) En dissolution dans une grande quantité d'eau, il se conserve bien.

Les agents d'hydratation, acides étendus, bases, le transforment, en présence de l'eau, en formiate d'ammonium [1]. Cette réaction est facile à comprendre si l'on se rappelle que le formiate ammonique donne de l'acide prussique en perdant de l'eau. Ici c'est la réaction inverse. (V. § 226, p. 475). Cette propriété est, du reste, une propriété générale des nitriles. (V. § 298, p. 636.)

L'acide chlorhydrique gazeux se combine avec l'acide prussique de manière à former le corps C AzH.HCl parfaitement défini. Les acides bromhydrique et iodhydrique donnent avec l'acide prussique des combinaisons analogues. (Gautier.) Nous avons considéré l'acide prussique comme une monamine tertiaire. Il n'est donc pas étonnant que, comme les autres amines, l'acide prussique s'unisse aux acides. Dans l'acide prussique, l'azote fonctionne comme trivalent, comme dans l'ammoniaque ; dans la combinaison que l'acide cyanhydrique forme avec l'acide chlorhydrique, l'azote est pentatomique, comme dans le chlorure d'ammonium.

Les bases font la double décomposition avec l'acide cyanhydrique pour former des cyanures.

$$\underbrace{CyH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{CyK}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

[1] Ce sel est décomposé lui-même par l'acide ou par la base. Dans le premier cas, l'acide formique est mis en liberté ; dans le second, c'est l'ammoniaque qui se dégage.

Digitized by Google

L'acide prussique se combine facilement avec les chlorures métalliques, pour former des combinaisons analogues aux acides de Gautier. Nous avons vu se former, dans la préparation de l'acide prussique par le procédé de Gay-Lussac, une semblable combinaison entre l'acide prussique et le sublimé corrosif.

Enfin l'hydrogène naissant transforme l'acide prussique en méthylamine. (V. § 23, p. 82.)

e. Caractères. — 1° *Lorsqu'on trempe du papier dans de la teinture de résine de gaïac renfermant un peu de sulfate de cuivre, ce papier bleuit sous l'influence de l'acide prussique.* Cette réaction est très-sensible ; lorsqu'elle ne réussit pas, on est certain de l'absence de l'acide prussique. Mais lorsqu'elle réussit, il ne faut pas oublier que l'ozone bleuit également la résine de gaïac. (V. § 23, p. 82.)

2° *On ajoute à la liqueur prussique un peu de potasse, puis du sulfate ferreux. On fait ainsi du ferrocyanure de potassium. En versant alors dans la liqueur du sulfate ferrique, on obtient du bleu de Prusse mêlé d'oxydes de fer. Pour l'en débarrasser, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, et le bleu de Prusse paraît dans toute sa netteté.*

3° *On traite, sur un verre de montre, l'acide prussique par du sulfure ammonique jusqu'à décoloration de la liqueur. Il se forme du sulfocyanure d'ammonium. Une goutte d'un persel de fer donne alors sur le verre de montre une coloration d'un rouge intense.*

4° *L'azotate d'argent donne dans les solutions d'acide prussique un précipité blanc caillebotté de cyanure d'argent soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique bouillant* (car. dist. d'avec le chlorure d'argent).

f. Dosage. — Il est important de déterminer le titre d'une eau de laurier-cerise, par exemple, c'est-à-dire de doser la quantité d'acide cyanhydrique qu'elle contient. Deux procédés volumétriques permettent de faire facilement ce dosage.

1° Le premier procédé (Liebig) est basé sur ce fait que le cyanure de potassium dissout le cyanure d'argent en formant avec lui un sel double soluble, ayant pour formule : $CyK, AgCy$. Si on verse de l'azotate d'argent dans un mélange de cyanure et de chlorure, ce dernier sel n'est précipité que lorsque tout le cyanure a été converti en cyanure double d'argent et de potassium.

Il suffit donc de neutraliser par la potasse une quantité

Digitized by Google

donnée de la liqueur dans laquelle on veut doser l'acide prussique, d'ajouter un peu de chlorure et de laisser tomber dans le mélange une solution titrée d'azotate d'argent jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant de chlorure d'argent.

De la quantité d'azotate d'argent employée, il est facile de déduire la quantité d'acide prussique qui se trouve dans le liquide.

2° Le second procédé (Buignet) est basé sur ce fait que le cyanure de cuivre forme avec le cyanure d'ammonium un sel double soluble que l'ammoniaque ne bleuit pas. L'ammoniaque donne au contraire, comme on le sait, une coloration bleue (bleu céleste) dans le sulfate de cuivre. Si donc on laisse couler, goutte à goutte, une dissolution titrée de sulfate de cuivre dans une dissolution d'acide prussique à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, il se formera d'abord du cyanure double de cuivre et d'ammonium, et la fin de l'opération sera indiquée par la formation du bleu céleste.

g. Toxicologie. — On ne connaît pas de contre-poison de l'acide cyanhydrique.

On isole cet acide, dans un cas d'empoisonnement, en soumettant à la distillation le liquide suspect retiré de l'estomac, après y avoir ajouté de l'eau distillée. L'acide cyanhydrique vient se condenser dans le récipient qu'il faut avoir soin de bien refroidir. On le caractérise comme il a été dit plus haut.

Lorsque l'empoisonnement paraît dû à un cyanure métallique, on ajoute de l'acide tartrique au contenu de la cornue L'acide cyanhydrique est mis en liberté et passe à la distillation. Il faut se souvenir, dans ce cas, que le ferrocyanure de potassium donne aussi de l'acide prussique lorsqu'on le traite par les acides, et que ce sel, qui n'est pas toxique, a quelquefois été administré comme médicament. Sa présence est facile à démontrer par la formation du bleu de Prusse. (V. § 297, p. 634.)

§ 297. — Cyanures métalliques.

a. Division. — Les cyanures simples, qui sont insolubles dans l'eau, se dissolvent en général dans les cyanures alcalins en donnant des sels doubles solubles dans l'eau.

Digitized by Google

Nous avons déjà vu (V. § 296, p. 627) que le cyanure d'argent se dissout ainsi dans le cyanure de potassium, et que le cyanure cuivrique forme avec le cyanure ammonique un cyanure double soluble. Ces cyanures doubles peuvent être divisés en deux classes : les cyanures doubles *instables* et les cyanures doubles *stables*.

Dans les premiers on peut facilement déceler les deux métaux par leurs réactifs ordinaires. De plus, les cyanures doubles instables sont décomposés par les acides étendus de la manière suivante : le cyanure alcalin est décomposé et de l'acide cyanhydrique se dégage, en même temps le cyanure insoluble se précipite.

Dans les cyanures doubles stables, au contraire, on ne peut pas déceler les deux métaux à l'aide des réactifs ordinaires. Ces cyanures, sous l'influence des acides étendus, sont également décomposés, mais l'hydrogène de l'acide se substitue simplement au métal alcalin du cyanure double en donnant ainsi un cyanure double d'un métal lourd et d'hydrogène. Ces cyanures portent des noms spéciaux. Ainsi au lieu de dire, par exemple, cyanure de ferrosum et de potassium, on dit : *ferrocyanure de potassium*. Le cyanure double de ferrosum et d'hydrogène peut être considéré comme un véritable acide. Il a reçu le nom d'*acide ferrocyanhydrique*.

b. Préparation. — 1° *Beaucoup de cyanures s'obtiennent en faisant agir l'acide cyanhydrique sur les oxydes métalliques.*

2° *Les cyanures insolubles s'obtiennent, par double décomposition, en précipitant par un cyanure alcalin une dissolution d'un sel soluble du métal dont on veut obtenir le cyanure.*

Le cyanure de potassium s'obtient par un procédé spécial dont il sera parlé plus loin.

c. Propriétés. — *Tous les cyanures simples sont insolubles dans l'eau, excepté les cyanures alcalins, alcalino-terreux et le cyanure mercurique.*

Si on les calcine à l'air, les cyanures alcalins fixent de l'oxygène et se transforment en cyanates. Plusieurs cyanures de métaux lourds se décomposent, sous l'influence de la chaleur, en cyanogène libre et en métal. (Ex : cyanure mercurique, cyanure d'argent)

d. Caractères. — 1° *Sous l'influence des acides étendus, les cyanures simples et les cyanures doubles instables dégagent de l'acide prussique reconnaissable à son odeur.*

Digitized by Google

2° *L'acide sulfurique concentré décompose les cyanures métalliques en donnant naissance à de l'oxyde de carbone.* Les cyanures doubles stables sont également décomposés par l'acide sulfurique concentré, avec dégagement d'oxyde de carbone.

$$\underbrace{2\,CAzM}_{\text{Cyanure métallique.}} + \underbrace{3\,SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{SO^4M^2}_{\text{Sulfate métallique.}} + \underbrace{2\,SO^4\left\langle\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfate acide d'ammonium.}} + \underbrace{2\,CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

3° Les cyanures solubles se comportent comme l'acide prussique lorsqu'on les traite par l'azotate d'argent et le mélange de sulfate ferreux et de sulfate ferrique. (V. § 296, p. 627.)

Parmi les cyanures doubles stables, nous n'étudierons que le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium. Ces sels peuvent être facilement caractérisés.

Cyanure de potassium. Le cyanure de potassium est presque aussi toxique que l'acide prussique. On l'a employé au même titre que cet acide, c'est-à-dire comme sédatif, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur. On emploie ce sel dans l'art de la photographie pour dissoudre le chlorure d'argent. Il a fréquemment donné lieu à des empoisonnements.

On le prépare en calcinant le ferrocyanure de potassium. Le produit de la calcination est un mélange de cyanure de potassium fondu, de charbon et de carbure de fer. On pulvérise ce mélange et on l'épuise par de l'alcool à 80° bouillant. Le cyanure de potassium se dépose par le refroidissement et l'évaporation de sa solution alcoolique.

Le cyanure de potassium est blanc. Il cristallise en cubes anhydres. Il se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool étendu, surtout à chaud. L'alcool absolu et l'éther ne le dissolvent pas. Sa solution aqueuse s'altère rapidement à l'air humide. Il se forme du carbonate de potassium, et de l'acide prussique se dégage.

$$\underbrace{2\,CAzK}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CO^3K^2}_{\text{Carbonate de potassium.}} + \underbrace{2\,CAzH.}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

Aussi le cyanure de potassium répand-il toujours l'odeur de l'acide prussique.

Digitized by Google

Lorsqu'on fait bouillir sa solution à l'abri de l'air, il se produit du formiate de potassium et de l'ammoniaque. (V. § 226, p. 475.)

$$\underbrace{CAzK}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CHO.OK}_{\text{Formiate de potassium.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Le cyanure de potassium s'oxyde facilement. Lorsqu'on le calcine à l'air, ou avec du peroxyde de manganèse, ou avec un oxyde quelconque facilement réductible, il s'oxyde et se transforme en cyanate de potassium C Az OK, en s'emparant de l'oxygène de l'air ou de celui de l'oxyde métallique. Cette propriété réductrice fait du cyanure de potassium un agent précieux qu'on emploie fréquemment dans les laboratoires.

Cyanure de zinc. Le cyanure de zinc a été employé comme antispasmodique. Son efficacité est douteuse.

On le prépare par double décomposition avec le cyanure de potassium et le sulfate de zinc.

Le cyanure de zinc est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau.

Cyanure mercurique. Le cyanure mercurique est quelquefois conseillé comme antisyphilitique (liqueur antisyphilitique de Chaussier). Il sert à préparer le cyanogène.

On obtient ce sel en saturant de l'acide cyanhydrique par de l'oxyde mercurique.

On le prépare encore, d'après le Codex, en décomposant le bleu de Prusse (V. plus loin) par de l'oxyde mercurique. Pour cela on porphyrise finement le bleu de Prusse et l'oxyde mercurique et on fait bouillir le mélange avec de l'eau dans une capsule de porcelaine. Le fer s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'oxyde mercurique et il s'établit une double décomposition par suite de laquelle le mercure s'unit au cyanogène du bleu de Prusse. La formule suivante rend compte de la réaction :

$$\underbrace{(Fe\,Cy^6)^3\,(Fe^2)^2}_{\text{Bleu de Prusse.}} + \underbrace{9\,HgO}_{\text{Oxyde mercurique.}} = \underbrace{2\,Fe^2O^3}_{\text{Oxyde ferrique.}} + \underbrace{3\,FeO}_{\text{Oxyde ferreux.}} + \underbrace{9\,HgCy^2}_{\text{Cyanure mercurique}}$$

Lorsque la substance présente une couleur brune, on

Digitized by Google

filtre et on évapore. Aussitôt qu'une légère pellicule apparaît à la surface du liquide, on laisse cristalliser par refroidissement.

Le cyanure mercurique cristallise en prismes à base carrée, anhydres, opaques et incolores. Il se dissout dans l'eau, surtout à chaud, et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il se dédouble en mercure métallique et en cyanogène. (V. § 295, p. 621.)

Ferrocyanure de potassium (*prussiate jaune, cyanure jaune*) $Fe''Cy^6K^4$. Le ferrocyanure de potassium est fréquemment employé, comme réactif, dans les laboratoires.

Il agit comme diurétique à la même dose que l'azotate de potassium.

Le ferrocyanure de potassium fait partie d'une poudre très-explosible qui détone par le choc (poudre blanche). Cette poudre renferme du ferrocyanure de potassium, du chlorate de potassium et du sucre.

On obtient le ferrocyanure de potassium en précipitant un sel ferreux par du cyanure de potassium et dissolvant le précipité brun de cyanure ferreux formé dans un excès de cyanure de potassium.

Dans l'industrie, on obtient le ferrocyanure de potassium en calcinant des matières animales azotées (cheveux, cuir. sang desséché) avec du carbonate de potassium, en présence de fer. L'azote des matières animales s'unit au charbon pour former du cyanogène; l'excès de charbon réduit le carbonate de potassium avec dégagement d'oxyde de carbone et mise en liberté de potassium. Ce métal et le fer se combinent avec le cyanogène pour former du ferrocyanure de potassium. On broie la masse et on l'épuise par de l'eau bouillante. On fait cristalliser.

Le ferrocyanure de potassium cristallise en gros prismes jaunes, flexibles. Ces cristaux renferment trois molécules d'eau de cristallisation. Ce sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on chauffe les cristaux de ferrocyanure de potassium à 100°, ils perdent leur eau et se convertissent en une poudre blanche. Le ferrocyanure de potassium est neutre au papier de tournesol; il n'est pas vénéneux comme les cyanures simples et les cyanures doubles instables.

Lorsqu'on chauffe fortement le ferrocyanure de potassium, il entre en fusion et se décompose en cyanure de potassium, charbon et carbure de fer.

Digitized by Google

L'acide sulfurique étendu et froid le convertit en acide ferrocyanhydrique qui cristallise.

$$\underbrace{FeCy^6K^4}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + \underbrace{2SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{2SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{FeCy^6H^4}_{\text{Acide ferrocyanhydrique.}}.$$

L'acide sulfurique étendu et chaud le décompose en donnant de l'acide prussique et du ferrocyanure double de ferrosum et de potassium. (V. § 296, p. 625.) La formation de ce ferrocyanure double est facile à comprendre. Une molécule de ferrocyanure de potassium est décomposée d'après l'équation :

$$\underbrace{FeCy^6K^4}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + \underbrace{3SO^4H^2}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{2SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{SO^4Fe}_{\text{Sulfate ferreux.}} + \underbrace{6CyH}_{\text{Acide prussique.}}$$

Le sulfate ferreux ainsi formé agit sur une deuxième molécule de ferrocyanure de potassium, d'où formation de ferrocyanure ferroso-potassique. (V. plus loin.)

L'acide sulfurique cencentré et chaud décompose le ferrocyanure de potassium avec dégagement d'oxyde de carbone. (V. p. 630.)

Le ferrocyanure de potassium fait la double décomposition avec un grand nombre de sels métalliques, en donnant des ferrocyanures insolubles. Ainsi les sels de cuivre sont précipités en brun marron par le ferrocyanure de potassium :

$$\underbrace{FeCy^6K^4}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + \underbrace{2SO^4Cu}_{\text{Sulfate de cuivre.}} = \underbrace{2SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{FeCy^6Cu^2}_{\text{Ferrocyanure cuivrique.}}$$

Le ferrocyanure de zinc est blanc.

Avec les sels ferreux, le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc bleuâtre de ferrocyanure ferroso-potassique :

$$\underbrace{FeCy^6K^4}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + \underbrace{SO^4Fe}_{\text{Sulfate ferreux.}} = \underbrace{SO^4K^2}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{FeCy^6K^2Fe''}_{\text{Ferrocyanure ferroso-potassique.}}$$

Digitized by Google

Ce précipité blanc bleuit vite à l'air en se transformant en ferrocyanure ferrique (bleu de Prusse).

Avec les sels ferriques, le précipité formé par le ferrocyanure de potassium est bleu (bleu de Prusse, ferrocyanure ferrique) :

$$\underbrace{3\,Fe\,Cy^6\,K^4}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + \underbrace{2\,Fe^2\,Cl^6}_{\text{Chlorure ferrique.}} = \underbrace{12\,KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{(Fe\,Cy^6)^3\,(Fe^2{}_{vi})^2}_{\text{Ferrocyanure ferrique.}}$$

Le bleu de Prusse est employé dans la teinture et l'impression. Il renferme 18 molécules d'eau, est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'acide oxalique le dissout. Cette solution, qui conserve la couleur du bleu de Prusse, est employée comme encre bleue.

Dans toutes ces doubles décompositions, nous voyons le groupement tétratomique $(Fe\,Cy^6)^{iv}$ passer intact d'une molécule dans une autre. Il joue donc le rôle de radical. (V. § 5, p. 19.) On lui a donné les noms de *ferrocyanogène* et de *cyanofer*.

Enfin, lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium, ce sel se convertit en ferricyanure d'après l'équation :

$$\underbrace{2\,Fe\,Cy^6\,K^4}_{\text{Ferrocyanure de potassium.}} + \underbrace{Cl^2}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{2\,KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{Fe^2\,Cy^{12}\,K^6}_{\text{Ferricyanure de potassium.}}$$

Ferricyanure de potassium (*cyanure rouge*) $Fe^2\,Cy^{12}\,K^6$. Le ferricyanure de potassium renferme le radical $(Fe^2\,Cy^{12})^{vi}$ analogue au ferrocyanogène. On lui a donné le nom de *ferricyanogène;* il renferme en effet le ferricum $(Fe)^{vi}$.

Le ferricyanure de potassium cristallise en grands prismes rhomboïdaux obliques d'un rouge foncé ; il est soluble dans l'eau. Il brûle dans la flamme d'une bougie, en lançant des étincelles d'oxyde de fer. Sa solution précipite un grand nombre de sels métalliques. Elle ne précipite pas les sels ferriques, mais les colore en brun très-foncé. Elle précipite les sels ferreux en bleu foncé. Le précipité est du ferricyanure ferreux $Fe^2\,Cy^{12}\,Fe''^3$. Il ne faut pas le confondre avec le bleu de Prusse. Ce précipité porte le nom de bleu de Turnbull.

Digitized by Google

On connaît beaucoup d'autres cyanures doubles stables ; tels sont les cobalticyanures, les platinocyanures, etc.

§ 298. — Cyanures alcooliques.

Synonymie : Nitriles, éthers cyanhydriques.

Aucun éther cyanhydrique ne nous arrêtera spécialement. Je résumerai seulement ici les principales propriétés de ces composés dont il a été fait mention déjà plusieurs fois dans le cours de cet ouvrage.

a. Procédés de préparation. — 1° *On obtient les éthers cyanhydriques des alcools monoatomiques en déshydratant le sel ammoniacal d'un acide monoatomique appartenant à la série supérieure à celle de l'alcool dont on veut obtenir le cyanure, ou bien l'amide de cet acide.*

$$\underbrace{CH^3-CO.OAzH^4}_{\text{Acétate d'ammonium.}} - \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CH^3-CAz.}_{\text{Cyanure de méthyle.}}$$

$$\underbrace{CH^3-CO.\,AzH^2}_{\text{Acétamide.}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CH^3-CAz.}_{\text{Cyanure de méthyle.}}$$

On a donné le nom de *nitriles* à ces composés qui diffèrent des sels ammoniacaux des acides monoatomiques par deux molécules d'eau en moins. Les amides en diffèrent par une molécule d'eau en plus. Ces nitriles sont identiques avec les cyanures alcooliques. Ainsi le composé $CH^3 - CAz$ est de l'*acétonitrile* et du *cyanure de méthyle.*

L'acide cyanhydrique (cyanure d'hydrogène) peut être envisagé comme un nitrile. De fait, on l'obtient par la déshydratation du formiate d'ammonium.

$$\underbrace{CHO.OAzH^4}_{\text{Formiate d'ammonium.}} - \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{H-CAz}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

2° *On obtient encore les cyanures alcooliques en traitant une solution alcoolique de cyanure de potassium par un éther*

Digitized by Google

simple d'un alcool. Ce procédé est général et s'applique quelle que soit l'atomicité de l'alcool :

$$\underbrace{CAzK}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{C^2H^5.Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{C^2H^5-CAz}_{\text{Cyanure d'éthyle.}}$$

$$\underbrace{CAzK}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{C^2H^4\begin{cases}CAz\\OH\end{cases}}_{\text{Monocyanhydrine du glycol.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CAzK\\CAzK\end{matrix}}_{\text{Cyanure de potassium (2 mol.).}} + \underbrace{C^2H^4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}}_{\text{Dichlorhydrine du glycol.}} = \underbrace{\begin{matrix}KCl\\KCl\end{matrix}}_{\text{Chlorure de potassium (2 mol.).}} + \underbrace{C^2H^4\begin{cases}CAz\\CAz.\end{cases}}_{\text{Dicyanhydrine du glycol.}}$$

b. Propriétés. — Les cyanures alcooliques, soumis à l'influence des agents d'hydratation (ébullition avec une solution de potasse, par exemple), donnent un acide correspondant à l'homologue supérieur de l'alcool dont on a le cyanure. Autrement dit, ils fixent deux molécules d'eau et régénèrent les acides dont ils sont les nitriles. (V. § 226, p. 475.)

Soumis à l'influence de l'hydrogène naissant, les cyanures alcooliques se convertissent en amines. (V. § 278, p. 590.)

On connaît des isomères des cyanures que nous venons de décrire : les *isocyanures* ou *carbylamines*. Ces isomères ont été découverts par Gautier. La constitution de ces deux classes d'isomères est exprimée par les formules suivantes :

$$\underbrace{CH^3-C\equiv Az}_{\text{Cyanure de méthyle. (Acétonitrile.)}} \qquad \underbrace{=C=Az\begin{matrix}CH^3\\\backslash\end{matrix}}_{\text{Isocyanure de méthyle. (Méthylcarbylamine.)}}$$

Comme on le voit, dans le premier de ces composés le radical alcoolique est uni au carbone, dans le second il est

Digitized by Google

uni à l'azote. Aucune carbylamine ne présente d'intérêt pour le médecin.

Nous ne ferons donc pas l'étude de ces composés.

§ 299. — Acide cyanique.

$$CO = AzH.$$

a. Constitution. — Le corps qu'on a appelé acide cyanique n'a pas pour formule $CAz.OH$. Il faut le considérer comme une imide et le formuler $CO = AzH$.

On appelle *imide* un corps résultant du remplacement de deux atomes d'hydrogène d'une molécule d'ammoniaque par un radical d'acide diatomique. L'acide carbonique hypothétique $CO.(OH)^2$ a pour radical le carbonyle CO''. L'acide cyanique $CO = AzH$ est l'imide carbonique, la *carbonylimide* ou encore la *carbimide*.

b. Préparation. — L'acide cyanique s'obtient en distillant l'acide cyanurique dans une petite cornue. On recueille l'acide cyanique dans un mélange réfrigérant.

L'acide cyanurique est un polymère de l'acide cyanique, l'acide *tricyanique*. On l'obtient en chauffant fortement de l'urée, d'après la formule :

$$\underbrace{3\,CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Urée.}} = \underbrace{3\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{3\,(CO = AzH)}_{\text{Acide tricyanique.}}$$

On connaît également un acide dicyanique.

c. Propriétés. — L'acide cyanique est un liquide incolore, d'une odeur forte et irritante. Il est très-instable. A quelques degrés au-dessus de 0°, il se transforme en un polymère $(CO\,AzH)^n$, la *cyamélide*. Ce corps est blanc, amorphe. Soumis à la distillation, il régénère l'acide cyanique.

L'acide cyanique se dissout dans l'eau qui alors rougit le tournesol ; mais cette solution se décompose très-vite en ammoniaque et en anhydride carbonique d'après la formule :

$$\underbrace{CO = AzH}_{\text{Acide cyanique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Digitized by Google

Dans ce cas, une partie de l'ammoniaque se combine, en présence de l'eau, avec l'anhydride carbonique, et du carbonate d'ammonium prend naissance. En même temps, une partie de l'ammoniaque se combine avec l'acide cyanique non encore décomposé. Il se forme du cyanate d'ammonium qui se transforme en urée.

Lorsqu'on fait agir la potasse en excès sur l'acide cyanique, l'ammoniaque se dégage et il se forme du carbonate de potassium.

$$\underbrace{CO = AzH}_{\text{Acide cyanique.}} + \underbrace{2KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{CO^3K^2}_{\text{Carbonate de potassium.}}.$$

§ 300. — Cyanates métalliques.

Les cyanates s'obtiennent, en général, par double décomposition, à l'aide du cyanate de potassium sur la préparation duquel nous reviendrons.

Ils sont presque tous peu solubles dans l'eau. Celui de potassium est très-soluble. L'addition à un cyanate, d'un acide étendu, donne lieu à un dégagement d'anhydride carbonique par suite de la décomposition de l'acide cyanique.

Les acides et les bases (V. § 299, p. 637) décomposent donc l'acide cyanique en ammoniaque et en anhydride carbonique. Dans l'un des cas, c'est l'anhydride carbonique qui se dégage; dans l'autre, l'ammoniaque.

Ce fait est important en analyse. Nous voyons que le dégagement d'anhydride carbonique, lorsqu'on traite un sel par un acide, n'indique pas nécessairement la présence d'un carbonate [1].

Le cyanate de potassium s'obtient en faisant passer du cyanogène dans de la potasse; on obtient ainsi un mélange de cyanure et de cyanate. (V. § 295, p. 622.)

Mais le moyen le plus avantageux de le préparer consiste

[1] On peut alors, pour trancher la question entre un carbonate et un cyanate, chauffer le sel avec de la potasse. Il se dégage de l'ammoniaque si l'on a un cyanate. Seul le carbonate ammonique donnerait également de l'ammoniaque dans ce cas.

Digitized by Google

à faire un mélange intime de deux parties de ferrocyanure de potassium bien sec avec une partie de peroxyde de manganèse en poudre. On introduit ce mélange dans une capsule en tôle et on chauffe au rouge, en remuant la masse continuellement. Après le refroidissement, on épuise la masse à chaud par de l'alcool à 80°. Le cyanate de potassium se dépose de sa solution, par le refroidissement, en lames transparentes.

Le cyanate d'ammonium est un isomère de l'urée. (V. ce mot.)

§ 301. — Cyanates alcooliques.

On connaît deux espèces de cyanates alcooliques. Les uns, plus anciennement connus, correspondent à la carbimide et ont pour formule générale $CO = Az - R'$, R' désignant un radical alcoolique. Ces éthers, découverts par Wurtz, portent le nom d'*éthers cyaniques*.

Les véritables éthers cyaniques, dont la constitution est représentée par la formule générale $CAz - OR'$, ont été découverts par Cloez, qui leur a donné le nom d'éthers isocyaniques.

Les premiers ont été obtenus en distillant un mélange de cyanate et de sulfovinate de potassium (V. § 265, p. 565):

$$\underbrace{CO = Az - K}_{\text{Cyanate de potassium.}} + \underbrace{SO^4 \begin{cases} OC^2H^5 \\ OK \end{cases}}_{\text{Sulfovinate de potassium.}} = \underbrace{SO^4 \begin{cases} OK \\ OK \end{cases}}_{\text{Sulfate de potassium.}} + \underbrace{CO = Az - C^2H^5}_{\text{Cyanate d'éthyle.}}.$$

Ces éthers sont décomposés par la potasse en carbonate de potassium et en amines. (V. § 278, p. 588.)

Les éthers de Cloez ont été obtenus en faisant agir le chlorure de cyanogène sur l'éthylate de sodium :

$$\underbrace{CAz.Cl}_{\text{Chlorure de cyanogène.}} + \underbrace{C^2H^5.ONa}_{\text{Éthylate de sodium.}} = \underbrace{ClNa}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{CAz.OC^2H^5}_{\text{Isocyanate d'éthyle.}}.$$

L'isocyanate d'éthyle ne donne pas d'éthylamine sous l'influence de la potasse, mais se saponifie comme les éthers composés.

Digitized by Google

§ 302. — Acide sulfocyanique.

C Az S H.

Synonymie : Acide sulfocyanhydrique, rhodanhydrique.

L'histoire de cet acide est calquée sur celle de l'acide cyanique. L'acide sulfocyanique est, en effet, de l'acide cyanique dans lequel l'atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre. Ses sels, les sulfocyanates, sont improprement appelés sulfocyanures.

On prépare l'acide sulfocyanique en décomposant le sulfocyanate de mercure par l'hydrogène sulfuré.

Cet acide est un peu plus stable que l'acide cyanique.

On obtient le sulfocyanate de potassium en chauffant le cyanure de potassium ou le cyanure jaune avec du soufre, comme on obtient le cyanate en chauffant le cyanure de potassium avec des corps pouvant donner de l'oxygène. Les autres sulfocyanates s'obtiennent par double décomposition.

Les solutions des sulfocyanates donnent, dans les sels ferriques, une coloration d'un rouge intense.

Le sulfocyanate de potassium se rencontre dans la salive.

Il cristallise en longs prismes striés très-solubles dans l'eau. Il est très-vénéneux.

7e FAMILLE. — AMIDES.

§ 303. — AMIDES EN GÉNÉRAL.

a. Définition. — *On appelle* amides *des corps qui dérivent de l'ammoniaque par la substitution de radicaux d'acides à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniaque.*

b. Division. — Les amides sont aux acides ce que les amines sont aux alcools.

Digitized by Google

Les amides, comme les amines, se divisent en *monamides, diamides, triamides,* etc., et celles-ci en amides *primaires, secondaires, tertiaires.* Les composés qui correspondraient aux bases ammoniées sont inconnus.

Enfin, dans cette famille encore, nous trouvons des composés à fonction mixte. Ainsi, par exemple, on connaît une amine-amide qui correspond à l'acide glycolique. Les formules suivantes permettent de se rendre compte facilement de la constitution de l'acide glycolique, du glycocolle, de son isomère la glycolamide et de l'amine-amide glycolique.

$CH^2.OH$	$CH^2.AzH^2$	$CH^2.OH$	$CH^2.AzH^2$
|	|	|	|
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.AzH^2$	$CO.AzH^2$
Acide glycolique.	Glycocolle.	Glycolamide.	Amine-amide glycolique.

On connaît des amides-acides. Elles dérivent des acides bibasiques. On les dénomme, en remplaçant la terminaison du nom de l'acide par la désinence *amique.* Ainsi l'on dit : Acides oxamique, succinamique, etc. Pour comprendre la constitution de ces composés, considérons l'acide oxalique $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH.\end{matrix}$ En enlevant à cet acide un oxhydryle, il reste un radical d'acide $\left(\begin{matrix}CO.\\|\\CO.OH\end{matrix}\right)'$ monoatomique qui est à l'acide oxalique ce que l'oxéthylène (V. § 195, p. 394) est au glycol. En remplaçant dans une molécule d'ammoniaque un atome d'hydrogène par ce radical, on obtient une amide qui renferme encore le groupement $CO.OH$, c'est-à-dire une amide-acide, l'acide oxamique $\begin{matrix}CO.AzH^2\\|\\CO.OH\end{matrix}$ (V. § 287, p. 604).

L'asparagine, qui se trouve dans le suc d'asperges et qu'on a extrait d'autres végétaux, est une amide-amine-acide dérivée de l'acide malique :

$CO.OH$	$CO.AzH^2$	$CO.OH$
|	|	|
$CH.OH$	$CH.AzH^2$	$CHAzH^2$
|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Acide malique.	Asparagine.	Acide aspartique.

Digitized by Google

Lorsqu'on fait agir les bases sur l'asparagine, on obtient de l'*acide aspartique*. Cet acide est une amine-acide bibasique comme le fait comprendre la formule ci-dessus. Il se trouve, ainsi que son homologue l'acide glutamique $C^3H^4.AzH^2.(CO^2H)^2$, parmi les produits de décomposition des matières albuminoïdes, et se forme dans la digestion pancréatique de ces matières.

Nous avons déjà dit (V. § 299, p. 637) que les monamides qui renferment un radical diatomique portent le nom d'*imides*.

c. Fonction. — Les amides s'obtiennent par la déshydratation des sels ammoniacaux. Leur caractère principal est de pouvoir fixer les éléments de l'eau et de donner ainsi naissance à un sel ammoniacal.

d. Procédés généraux de préparation. — Ces corps peuvent être obtenus :

1° *En chauffant un sel ammoniacal.* Il se forme une amide et de l'eau :

$$\underbrace{C^2H^3O.OAzH^4}_{\text{Acétate d'ammonium.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^2H^3O.AzH^2}_{\text{Acétamide.}}.$$

Ce procédé est général.

En chauffant un sel ammoniacal acide dérivé d'un acide bibasique, par exemple, on obtient une amide-acide ou, comme on dit, un acide *amique:*

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO.OAzH^4 \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\substack{\text{Oxalate acide} \\ \text{d'ammonium.}}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO-AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide oxamique.}}$$

En chauffant l'oxalate neutre d'ammonium, on obtient une diamide, etc. :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO.OAzH^4 \\ | \\ CO.OAzH^4 \end{array}}_{\substack{\text{Oxalate neutre} \\ \text{d'ammonium.}}} = \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}}_{\text{Oxamide.}} = Az^2\left\langle\begin{array}{l} H^2 \\ H^2 \\ (C^2O^2)'' \end{array}\right.$$

Digitized by Google

2° *Par l'action de l'ammoniaque sur un éther composé.* Tantôt il faut chauffer, tantôt la réaction a lieu à froid :

$$\underbrace{C^2H^3O.OC^2H^5}_{\text{Acétate d'éthyle.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{C^2H^3O.AzH^2}_{\text{Acétamide.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Oxalate neutre d'éthyle.}} + \underbrace{2\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{2\,C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Oxamide.}}$$

L'urée est une diamide primaire qui renferme le radical carbonyle, c'est la carbo-diamide. On obtient donc l'urée en faisant agir l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle :

$$\underbrace{CO\begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}}_{\text{Carbonate d'éthyle.}} + \underbrace{2\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{2\,C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}}_{\text{Urée.}}$$

3° *En traitant le gaz ammoniac par un chlorure de radical d'acide.* Ce procédé est analogue au deuxième mode de production des amines.

$$\underbrace{C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{2\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{AzH^4Cl}_{\text{Chlorure d'ammonium.}} + \underbrace{C^2H^3O.AzH^2}_{\text{Acétamide.}}$$

Ce procédé est également tout à fait général. En faisant, par exemple, réagir les chlorures acides sur les amides primaires, on obtient les amides secondaires :

$$\underbrace{C^2H^3O.AzH^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{(C^2H^3O)^2HAz.}_{\text{Di-acétamide.}}$$

L'urée s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de carbonyle :

$$\underbrace{COCl^2}_{\text{Chlorure de carbonyle.}} + \underbrace{2\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{2\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}}_{\text{Urée.}}$$

Digitized by Google

4° *En soumettant les anhydrides des acides à l'action de l'ammoniaque :*

$$\underbrace{\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\!\!>\!O}_{\text{Anhydride acétique.}} + \underbrace{2\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{C^2H^3O.OAzH^4}_{\text{Acétate d'ammonium.}} + \underbrace{C^2H^3O.AzH^2}_{\text{Acétamide.}}$$

e. Propriétés. — 1° L'acide azoteux décompose les amides. Il se forme l'acide dont l'amide renferme le radical, de l'eau et de l'azote :

$$\underbrace{C^2H^3O.AzH^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{AzO.OH}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}} + \underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}}_{\text{Acide oxamique.}} + \underbrace{AzO.OH}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau}} + \underbrace{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Acide oxalique}}$$

2° Lorsqu'on chauffe les amides avec de l'eau, elles se transforment en sel ammoniacal de l'acide dont elles renferment le radical :

$$\underbrace{C^2H^3O.AzH^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^2H^3O.OAzH^4}_{\text{Acétate d'ammonium.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\begin{matrix} CO.OAzH^4 \\ | \\ CO.OAzH^4 \end{matrix}}_{\text{Oxalate neutre d'ammonium.}}$$

La réaction a lieu également lorsqu'on chauffe les amides avec des agents d'hydratation, comme une dissolution de potasse, par exemple. Dans ce cas, l'ammoniaque se dégage et on obtient un sel de potassium (réaction secondaire).

3° Les monamides primaires, lorsqu'on les chauffe avec des corps déshydratants (anhydride phosphorique) donnent des nitriles (V. § 298, p. 635) :

$$\underbrace{C^2H^3O.AzH^2}_{\text{Acétamide.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{CH^3.CAz.}_{\text{Cyanure de méthyle.}}$$

Digitized by Google

Dans les mêmes conditions, les monamides acides donnent des imides :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO.AzH^2 \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Acide succinamique.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO \\ | \quad \diagdown \\ C^2H^4 \quad AzH. \\ | \quad \diagup \\ CO \end{array}}_{\text{Succinimide.}}$$

Inversement, en fixant une molécule d'eau, les imides régénèrent les monamides acides.

Enfin, les diamides perdent de l'ammoniaque sous l'influence de la chaleur et se transforment en imides :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO.AzH^2 \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}}_{\text{Succinamide.}} \doteq \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO \\ | \quad \diagdown \\ C^2H^4 \quad AzH. \\ | \quad \diagup \\ CO \end{array}}_{\text{Succinimide.}}$$

Inversement, les imides, dans certaines conditions, fixent de l'ammoniaque et se transforment en diamides.

C'est ainsi, par exemple, que l'imide carbonique (acide cyanique), en fixant de l'ammoniaque, se transforme en carbodiamide (urée) :

$$\underbrace{CO = AzH}_{\text{Acide cyanique.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{CO \begin{array}{l} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{array}}_{\text{Urée.}}$$

Le cyanate d'ammonium $CO = Az - AzH^4$ est d'une très-grande instabilité et se convertit facilement en urée. (V. § 304, p. 647.)

En faisant agir des amines sur l'acide cyanique, on obtient des *urées composées*. On appelle urées composées des urées dans lesquelles un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par des radicaux d'alcools ou par des radicaux d'acides :

$$\underbrace{CO = AzH}_{\text{Acide cyanique.}} + \underbrace{AzH^2.C^2H^5}_{\text{Éthylamine.}} = \underbrace{CO \begin{array}{l} \diagup AzHC^2H^5 \\ \diagdown AzH^2 \end{array}}_{\text{Éthyl-urée.}}$$

Digitized by Google

§ 304. — Urée.

$$CO\begin{cases}Az\,H^2\\Az\,H^2.\end{cases}$$

Synonymie : Carbodiamide, carbonyldiamide, carbamide.

a. État naturel. — L'urée se trouve constamment dans l'urine de l'homme et des carnivores et, en quantité moindre, dans celle des herbivores, des oiseaux et des reptiles. On rencontre ce corps normalement, en petite quantité, dans le sang, le chyle, la lymphe, le liquide amniotique, les humeurs vitrée et aqueuse de l'œil, le foie. Dans certains cas pathologiques, — urémie, maladie de Bright, — la proportion d'urée augmente considérablement dans le sang et l'on trouve alors ce corps dans presque tous les liquides normaux ou pathologiques de l'économie (salive, bile, sueur, lait, exsudations séreuses, etc.). Dans ces cas, on a aussi trouvé l'urée dans les muscles de l'homme, qui normalement n'en renferment pas.

La proportion d'urée augmente surtout dans l'urine dans les maladies aiguës.

b. Modes de production ; préparation. — L'urée a été obtenue synthétiquement en faisant agir l'ammoniaque soit sur le carbonate d'éthyle, soit sur le chlorure de carbonyle, soit enfin, sur l'acide cyanique. (V. § 303.)

Cette substance s'obtient encore dans l'oxydation de l'acide urique, de l'allantoïne, de la guanine, de l'albumine, du gluten ; dans la décomposition, sous l'influence des bases, de la créatine qui se dédouble en sarcosine et en urée, etc.

1° On extrait l'urée de l'urine en évaporant celle-ci au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, refroidissant à 0° et traitant par l'acide azotique. On recueille les cristaux d'azotate d'urée qui ne tardent pas à se former ; on les lave avec un peu d'eau froide, puis on les dissout dans de l'eau bouillante chargée de noir animal lavé ; on filtre la solution, qui cristallise par le refroidissement. L'azotate d'urée ainsi obtenu est traité par le carbonate de potassium. Il se dégage de l'anhydride carbonique et il se forme de l'azotate de potassium en même temps que l'urée est mise en liberté. On

Digitized by Google

évapore à siccité, on reprend le résidu par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'urée et l'abandonne par évaporation.

2° Le cyanate d'ammonium $C\,Az\,O\,.\,Az\,H^4$ a la même composition centésimale que l'urée $Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\CO\end{matrix}\right.$ et se transforme en urée lorsqu'on chauffe sa solution. (V. § 303).

Aussi obtient-on très-facilement de l'urée par le procédé suivant, indiqué par Wœhler : On chauffe au rouge sombre, sur une plaque de tôle, un mélange intime de 2 parties de ferrocyanure de potassium bien sec et de 1 partie de peroxyde de manganèse, en remuant constamment la masse, qui ne tarde pas à entrer dans un état de demi-fusion. Le ferrocyanure de potassium est oxydé et transformé en peroxyde de fer et en cyanate de potassium, que l'on dissout en lavant à l'eau la masse refroidie. On ajoute à la solution du cyanate de potassium du sulfate ammonique. Par double décomposition, il se forme du sulfate de potassium, qui se dépose en partie, et du cyanate d'ammonium, qui reste en solution. On évapore à siccité et l'on reprend le résidu par l'alcool. L'urée qui s'est formée pendant l'évaporation, par suite de la transformation du cyanate d'ammonium, se dissout dans l'alcool, qui laisse le sulfate de potassium.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'urée cristallise en prismes anhydres à 4 pans striés, transparents, incolores et terminés par une ou deux facettes obliques. (V. *fig.* 80.) Elle a une saveur fraîche analogue à celle du salpêtre, se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool bouillant, mais très-peu dans l'éther. Sa solution est neutre aux papiers réactifs. Elle fond à 120°. L'urée est inaltérable à l'air et n'est pas déliquescente ; pourtant lorsqu'on mélange l'urée avec certains sels qui renferment de l'eau de cristallisation, elle enlève l'eau à ces sels et s'y dissout en rendant la masse pâteuse. L'urée enlève l'eau à l'éther aqueux et s'y dissout.

Fig. 80. — Urée.

2° Chimiques. — Lorsqu'on chauffe l'urée au-dessus de 120°, elle dégage de l'ammoniaque et se transforme en

Digitized by Google

biuret, dont la formule est $Az^2 (CO)^2 H^4$. Lorsqu'on chauffe rapidement l'urée à une température un peu élevée, on obtient un résidu d'acide cyanurique, $Cy^3 O^3 H^3$ polymère de l'acide cyanique. On sait que, sous l'influence de la chaleur, les diamides perdent, en général, de l'ammoniaque et donnent une imide. (V. § 303, p. 645.) Avec l'urée, on n'obtient pas l'acide cyanique, mais son polymère. On obtient encore d'autres corps par l'action de la chaleur sur l'urée.

La solution d'urée, abandonnée à elle-même, finit par s'altérer. L'urée fixe deux molécules d'eau et se transforme en carbonate d'ammonium. (V. § 303, p. 644.) Cette transformation se fait rapidement lorsqu'on chauffe de l'urée avec de l'eau en vase clos à 140°, ou bien lorsqu'on chauffe sa dissolution avec des acides minéraux forts ou avec des bases alcalines. Dans les deux derniers cas, on obtient évidemment les produits de décomposition du carbonate d'ammonium par les acides et par les bases, c'est-à-dire, dans le premier cas, de l'anhydride carbonique, dans le second, de l'ammoniaque. Enfin, la transformation de l'urée en carbonate d'ammonium se fait aussi sous l'influence d'un ferment qui, d'après Pasteur et Van Tieghem, serait une petite torulacée. Au microscope, ce ferment se présente sous forme de chapelets de petits globules sphériques ayant $0^{mm},0015$ de diamètre. Aussi l'urine émise depuis un certain temps devient-elle ammoniacale.

L'acide azoteux, l'acide azotique ou l'azotate mercureux chargés de vapeurs rutilantes, décomposent l'urée en eau, anhydride carbonique et azote. (V. § 303, p. 644.)

L'urée se combine avec certains oxydes métalliques. Avec l'oxyde mercurique, par exemple, elle forme les combinaisons suivantes :

$$Az^2 H^4 CO, HgO; (Az^2 H^4 CO)^2, (HgO)^2; Az^2 H^4 CO, (HgO)^2.$$

Lorsqu'on verse dans une solution étendue d'urée, une solution également étendue d'azotate mercurique et que l'on neutralise de temps en temps l'acide libre, on obtient un précipité blanc floconneux dont la composition est variable. Mais si l'on continue à ajouter de l'azotate mercurique et du carbonate de sodium jusqu'à ce qu'un léger excès de ce dernier réactif détermine dans la masse la formation d'une coloration

Digitized by Google

jaune (hydrate d'oxyde mercurique ou sel basique), le précipité, dans lequel se trouve toute l'urée de la solution, a alors une composition représentée par la formule : $Az^2H^4CO + 2HgO$ (procédé de Liebig pour le dosage de l'urée).

L'urée s'unit aussi à certains sels. Le sublimé corrosif, par exemple, ne précipite pas l'urée en solution faiblement acide, mais forme avec elle une combinaison cristalline. En solution alcaline, le sublimé corrosif précipite l'urée; car alors il se forme de l'oxyde mercurique qui donne naissance, en s'unissant à l'urée, aux combinaisons signalées plus haut. Le chlorure de sodium et différents autres sels se combinent également avec l'urée. La combinaison d'urée et de chlorure de sodium a pour formule : $CO\,Az^2H^4,NaCl + H^2O$.

Enfin, l'urée forme facilement des combinaisons cristallines avec les acides tant minéraux qu'organiques. Il faut pourtant noter qu'elle ne s'unit pas aux acides carbonique, acétique, lactique, hippurique, urique (et probablement encore quelques autres), qui peuvent ainsi se trouver, en présence de l'urée, dans les liquides de l'organisme, sans se combiner avec elle. Les combinaisons les plus importantes que l'urée forme avec les acides sont :

1° L'*azotate d'urée,* qu'on obtient en traitant une solution concentrée et froide d'urée par de l'acide azotique. Le mélange ne tarde pas à se prendre en une masse de cristaux d'azotate d'urée $Az^2H^4CO + AzO^3H$. Ces cristaux se présentent sous forme de prismes rhomboïdaux ou de tables hexagonales blanches et brillantes. Ils sont inaltérables à l'air, solubles dans l'eau, mais peu solubles dans l'eau chargée d'acide azotique, et insolubles dans l'éther.

Fig. 81. — Azotate d'urée.

2° L'*oxalate d'urée* s'obtient en précipitant par l'acide oxalique une solution concentrée d'azotate d'urée ou encore en traitant par de l'acide oxalique une solution saturée d'urée. Les cristaux

Digitized by Google

d'oxalate d'urée ressemblent à ceux de l'azotate. Ils sont moins solubles dans l'eau que ces derniers et peu solubles dans l'alcool. L'oxalate d'urée est précipité de sa solution aqueuse par l'addition d'acide oxalique.

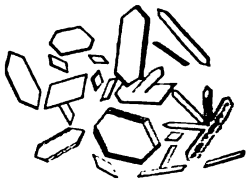


Fig. 82. — Oxalate d'urée.

Le chlore et les hypochlorites alcalins en solution aqueuse décomposent l'urée en azote, acide chlorhydrique ou chlorures alcalins et anhydride carbonique (procédé de Lecomte pour le dosage de l'urée) :

$$\underbrace{Az^2H^4CO}_{\text{Urée.}} + \underbrace{3\,Cl^2}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{6\,HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{Az^2}_{\text{Azote.}}$$

d. Recherche et caractères. — On peut employer, pour rechercher la présence de l'urée dans un liquide quelconque, le procédé qui nous a servi à extraire l'urée de l'urine. Si le liquide renfermait de l'albumine, on l'acidulerait avec un peu d'acide acétique, puis on le porterait à l'ébullition, de manière à coaguler l'albumine. On opérerait alors sur le liquide filtré comme il a été dit à la préparation de l'urée.

Lorsqu'un liquide ne renferme que des traces d'urée, le meilleur procédé pour en extraire ce corps est le suivant : On traite ce liquide par deux ou trois fois son volume d'alcool, on attend quelque temps. Les matières albuminoïdes sont précipitées. On filtre et l'on évapore au bain-marie le liquide filtré. On reprend ensuite le résidu par un peu d'alcool absolu qui dissout l'urée, et l'on évapore à nouveau le liquide filtré. On dissout le résidu dans une très-petite quantité d'eau chaude, puis on divise la solution en deux parties ; l'une est traitée par un peu d'acide azotique, l'autre par un peu d'acide oxalique et toutes deux abandonnées à la cristallisation dans un appareil dessiccateur. Les cristaux d'azotate et d'oxalate d'urée sont examinés au microscope. (*Fig.* 81 et 82.)

Quand on a assez de matière, on extrait l'urée de son azotate en traitant celui-ci par du carbonate de sodium ou du carbonate de baryum. (V. p. 646.)

On caractérise l'urée :

1° *En examinant sa forme critialline ;*

Digitized by Google

2° *On forme l'azotate et l'oxalate d'urée et on examine, au microscope, les formes cristallines de ces combinaisons;*

3° *En la précipitant par l'azotate mercurique et le carbonate de sodium;*

4° *En la décomposant par les vapeurs rutilantes et les hypochlorites alcalins.* (Dégagement d'azote et d'anhydride carbonique.)

e. Physiologie. 1° Origine. — L'urée provient de la désassimilation des substances albuminoïdes dans l'économie. L'expérience montre, en effet, que la quantité d'urée sécrétée par l'urine augmente après l'usage d'une alimentation riche en matières albuminoïdes, qu'elle diminue sous l'influence de la diète ou d'une nourriture pauvre en azote.

Lehmann a vu la quantité d'urée émise par lui en 24 heures s'élever jusqu'à 58 grammes avec une alimentation animale pure, et tomber au-dessous de 15 grammes avec une nourriture pauvre en azote.

D'un autre côté, Béchamp a montré que l'oxydation *in vitro* des matières albuminoïdes donne, entre autres produits, de l'urée. Toutefois, il est extrêmement probable que la désassimilation des tissus ne donne pas directement naissance à de l'urée. On trouve, en effet, dans l'économie des corps qui se transforment aisément en urée et qu'on ne saurait considérer que comme des termes de désassimilation des matières albuminoïdes intermédiaires entre ces dernières et l'urée.

Ces substances sont : la créatine, la créatinine, l'allantoïne, la guanine, la sarcosine, la xanthine et l'acide urique. Toutes ces substances, introduites dans l'économie, augmentent la proportion d'urée éliminée et peuvent, *in vitro,* être transformées en urée. Du reste, les expériences de Becquerel ont mis hors de doute ce fait, que l'acide urique se transforme, en partie du moins, en urée dans l'économie. Les quantités d'urée et d'acide urique éliminées sont, en effet, toujours en raison inverse l'une de l'autre et c'est dans les cas où l'oxydation se fait mal que l'on voit l'acide urique augmenter et l'urée diminuer dans l'urine.

L'urée ne se forme pas dans le rein, mais bien dans l'intimité même des tissus. D'après Fick, une grande partie de l'urée se formerait aux dépens des peptones absorbées dans l'alimentation. La lymphe, en effet, renferme des proportions notables d'urée. Ce corps est versé dans le sang et est éliminé par les reins. Les expériences de Gréhant ont montré que

Digitized by Google

l'urée se trouve en plus grande proportion dans le sang qui se rend au rein (artère rénale) que dans celui qui en revient (veine rénale) et que le déficit, pendant un temps donné, correspond à la quantité d'urée éliminée pendant le même temps par l'urine. Après la néphrotomie, l'urée s'accumule dans le sang.

2° ÉTAT. — L'urée se trouve à l'état de simple dissolution dans le sang et les divers liquides qui en renferment.

3° ÉLIMINATION. — Enfin, à l'état normal, l'urée ne subit pas de transformation ultérieure dans l'organisme, mais est éliminée en nature par les urines. Dans certains cas pathologiques, l'urée est transformée en carbonate d'ammonium. Cette transformation peut se faire dans la vessie et même dans le sang. (Choléra.) Après l'ablation des reins, l'urée qui s'accumule dans le sang s'élimine par les muqueuses gastro-intestinales à l'état de carbonate d'ammonium.

§ 305. — Sulfurée.

$CS\,Az^2H^4$.

De même que le cyanate d'ammonium se transforme en urée, de même le sulfocyanate d'ammonium se transforme en sulfurée:

$$\underbrace{CS = Az - AzH^4}_{\text{Sulfocyanate d'ammonium.}} = \underbrace{CS\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}}_{\text{Sulfurée.}}$$

La transformation du sulfocyanate d'ammonium est plus difficile que celle du cyanate. Elle exige, pour se faire, la température de 160°. Il suffit de maintenir, pendant plusieurs heures, du sulfocyanate d'ammonium à cette température, de reprendre la masse fondue par l'eau chaude et de laisser refroidir, pour obtenir de belles aiguilles soyeuses de sulfurée.

La sulfurée, comme le fait comprendre la formule ci-dessus, est de l'urée dont l'oxygène a été remplacé par du soufre.

Digitized by Google

Lorsqu'on traite une solution de sulfurée par de l'oxyde mercurique, la sulfurée perd les éléments de l'hydrogène sulfuré et donne naissance à la *cyanamide*.

$$\underbrace{CS\begin{cases}Az\,H^2\\Az\,H^2\end{cases}}_{\text{Sulfurée.}} + \underbrace{HgO}_{\text{Oxyde mercurique.}} = \underbrace{HgS}_{\text{Sulfure de mercure.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C\begin{cases}Az\,H\\Az\,H.\end{cases}}_{\text{Cyanamide.}}$$

La cyanamide ainsi obtenue n'est pas, comme le fait comprendre sa formule de constitution, la véritable cyanamide $C\,Az.\,Az\,H^2$. Celle-ci n'est pas encore connue. Le composé $C\begin{cases}Az\,H\\Az\,H\end{cases}$ est de la carbo-diimide. Nous avons vu (V. § 291, p. 614) que ce corps se combine avec les amines, etc., en donnant naissance à des guanidines.

COMPOSÉS URIQUES.

§ 306. — Acide oxalurique.

$$CO\begin{cases}Az\,H-CO-CO.OH\\Az\,H^2\end{cases} = C^3H^4Az^2O^4.$$

a. Constitution. — On donne le nom de *composés uriques* à des urées composées (V. § 303, p. 645) qui renferment des radicaux d'acides polyatomiques. Si les radicaux d'acides substitués à l'hydrogène de l'urée ne renferment plus le groupement acide $CO.OH$, les composés uriques correspondants prennent le nom d'*uréides*. Si, au contraire, les radicaux d'acides renferment encore un groupement carboxyle $CO.OH$, les composés uriques portent le nom d'acides *uramiques*. Les *uramides* sont les amides qui correspondent aux acides uramiques. Enfin, lorsque la substitution du radical d'acide a lieu dans une double molécule d'urée, les composés formés sont dits *biuréides*.

L'acide oxalurique est un acide uramique dans lequel fonctionne le radical monoatomique ($CO-CO.OH$) dont l'hydrate est l'acide oxalique $CO.OH-CO.OH$.

b. État naturel. — La présence de l'acide oxalurique à l'état d'oxalurate d'ammonium a été signalée récemment

Digitized by Google

dans l'urine normale de l'homme (Schunk, Neubauer). La quantité de cet acide dans l'urine est très-faible. Il a fallu à Neubauer 100 à 150 litres d'urine pour en extraire une quantité d'acide oxalurique suffisante pour constater ses propriétés chimiques. Je ne décrirai pas le procédé employé par l'auteur pour extraire l'oxalurate d'ammonium de l'urine, car on n'a pas eu, jusqu'à présent, à rechercher dans les laboratoires, la présence de l'acide oxalurique dans les urines ou dans un autre liquide de l'organisme.

c. Propriétés. — L'acide oxalurique est un corps blanc, en poudre cristalline, peu soluble dans l'eau. L'oxalurate d'ammonium est également peu soluble dans l'eau. L'acide oxalurique fixe les éléments de l'eau, quand on le fait bouillir avec des acides étendus, et se dédouble en acide oxalique et en urée :

$$\underbrace{CO\begin{cases}AzH-CO-CO.OH\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Acide oxalurique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{Acide oxalique.}}$$

Les amines-acides, en fixant les éléments de l'acide cyanique, donnent des acides analogues à l'acide oxalurique. L'acide hydantoïque, par exemple, résulte de l'union de l'acide cyanique et du glycocolle.

Il a pour formule : $CO\begin{cases}AzH.CH^2-CO.OH\\AzH^2\end{cases}$.

L'acide taurocarbamique est le produit de l'action de l'acide cyanique sur la taurine, etc.

§ 307. — Allantoïne.

$C^4H^6Az^4O^3$.

Synonymie : Acide allantoïque.

a. Constitution. — Bœyer considère l'allantoïne comme un biuréide glyoxylique. Le glyoxyle est un radical triatomique $\left(\begin{matrix}=CH\\|\\-CO\end{matrix}\right)'''$ dont l'acide glyoxylique $\begin{matrix}O=CH\\|\\HO-CO\end{matrix}$ est l'acide-

Digitized by Google

aldéhyde. La formule rationnelle de l'allantoïne est donc :

$$CO\begin{cases} AzH - \\ AzH - \end{cases}\left(\begin{matrix} CH \\ | \\ CO \end{matrix}\right)''' - \begin{matrix} HAz \\ H^2Az \end{matrix}\Big\rangle CO.$$

b. État naturel. — L'allantoïne a été découverte dans le liquide allantoïdien et dans l'urine des jeunes veaux. On a aussi constaté la présence de ce corps dans l'urine des enfants nouveau-nés (1er septenaire) et dans les eaux de l'amnios. D'après Gusserow et Hermann, l'allantoïne existerait normalement, en petite quantité, dans l'urine de l'homme et en quantité plus grande dans l'urine de la femme enceinte.

Après l'ingestion de grandes quantités de tannin, l'urine de l'homme renferme une plus grande quantité d'allantoïne.

Enfin, on en a trouvé dans les urines du chien et dans celles du lapin après une alimentation riche en graisse.

c. Préparation. — On prépare facilement l'allantoïne en oxydant l'acide urique en suspension dans l'eau bouillante, avec du peroxyde de plomb :

$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^3}_{\text{Acide urique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{PbO^2}_{\text{Peroxyde de plomb.}} = \underbrace{CO^3Pb}_{\text{Carbonate de plomb.}} + \underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Allantoïne.}}$$

Lorsque la coloration brune du peroxyde de plomb ne disparaît plus, on filtre le liquide chaud, et l'allantoïne se sépare en beaux cristaux par le refroidissement. De petites quantités d'urée se forment dans la réaction. L'urée reste en solution dans les eaux mères.

d. Propriétés. 1° Physiques. — L'allantoïne cristallise en petits prismes transparents. Elle est inodore, insipide, neutre aux couleurs végétales. Elle est soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

2° Chimiques. — L'allantoïne ne se combine pas avec les acides ; mais on connaît des dérivés métalliques de ce corps.

Traitée par les alcalis, l'allantoïne se transforme en acide oxalique et en ammoniaque :

$$\underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Allantoïne.}} + \underbrace{5\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\,C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{4\,AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Digitized by Google

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique dilués sur l'allantoïne, ou en soumettant ce composé à l'action de l'eau à 140°, on obtient de l'urée et de l'acide allanturique :

$$\underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Allantoïne.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CH^4Az^2O}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^3H^4Az^2O^3}_{\text{Acide allanturique.}}$$

L'acide allanturique lui-même, sous l'influence des agents d'oxydation, donne de l'urée en même temps que de l'acide oxalique :

$$\underbrace{C^3H^4Az^2O^3}_{\text{Acide allanturique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{CH^4Az^2O}_{\text{Urée.}}$$

Les oxydants transforment également l'allantoïne en urée.

Enfin, les ferments (levûre de bière) décomposent l'allantoïne en urée, oxalate et carbonate d'ammonium.

e. Recherche et caractères. — Pour rechercher l'allantoïne dans un liquide, on se débarrasse des matières albuminoïdes, puis on précipite l'allantoïne par le nitrate mercurique. On lave le précipité, on le met en suspension dans l'eau et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On se débarrasse, par filtration, du sulfure de mercure; on évapore le liquide pour chasser l'hydrogène sulfuré et on ajoute un peu d'ammoniaque, puis de l'azotate d'argent ammoniacal. Il se précipite de l'allantoate d'argent, d'où l'on extrait l'allantoïne en précipitant l'argent par l'hydrogène sulfuré.

L'azotate d'argent ammoniacal donne, dans les solutions d'allantoïne, un précipité blanc d'allantoate d'argent; ce précipité renferme 40,75 *p.* 100 *d'argent; chauffé à* 100°, *il est réduit et de l'argent métallique se dépose.*

Les flocons blancs d'allantoate d'argent, examinés au microscope, apparaissent sous forme de globules transparents parfaitement sphériques. Cette réaction est caractéristique.

Le sublimé corrosif ne précipite pas l'allantoïne, mais, comme l'urée, ce composé est précipité par l'azotate mercurique.

f. Physiologie. — D'après ce qui précède, l'allantoïne est un produit intermédiaire entre l'acide urique et l'urée.

Digitized by Google

Elle provient du premier de ces corps par oxydation et se transforme elle-même, sous l'influence des agents d'hydratation, des agents d'oxydation et des ferments, en urée et en d'autres composés plus simples, acide oxalique, ammoniaque, anhydride carbonique.

L'allantoïne est en simple dissolution dans les liquides qui en renferment.

§ 308. — ALCALAMIDES.

a. Définition. — On a donné le nom d'*alcalamides* aux amines-amides, c'est-à-dire à des composés qui dérivent de l'ammoniaque par la substitution, à l'hydrogène, de plusieurs radicaux, dont les uns sont des radicaux d'alcools et les autres des radicaux d'acides.

b. Préparation. — Ces corps se préparent par des procédés analogues à ceux qui fournissent les amines et les amides. Ainsi, par exemple, si on traite une monamine primaire par le chlorure d'un radical d'acide, on obtient une alcalamide :

$$\underbrace{AzH^2.CH^3}_{\text{Méthylamine.}} + \underbrace{C^2H^3O.Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{AzH.C^2H^3O.CH^3}_{\text{Méthylacétamide.}}$$

L'acide chlorhydrique formé se combine avec un excès de méthylamine pour donner naissance à du chlorure de méthylammonium.

Le glycocolle (V. § 278, p. 587) est une amine. On peut donc, comme dans la méthylamine, remplacer un atome d'hydrogène du groupement AzH^2 du glycocolle par un radical d'acide. On obtient ainsi une alcalamide qui, comme le glycocolle lui-même, jouit encore de la fonction acide. Deux de ces alcalamides dérivées du glycocolle existent dans l'économie animale.

L'une, l'*acide hippurique,* est du glycocolle dans lequel un atome d'hydrogène du groupement AzH^2 est remplacé par le radical benzoyle :

$$\underbrace{AzH^2-CH^2-CO.OH}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^7H^5O.Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{AzH(C^7H^5O)-CH^2-CO.OH}_{\text{Acide hippurique.}}$$

Digitized by Google

L'autre, l'*acide glycocholique,* est du glycocolle dans lequel un atome d'hydrogène du groupement AzH^2 est remplacé par le radical de l'acide cholalique.

L'acide *taurocholique,* qu'on trouve dans la bile de l'homme, est également une alcalamide. Elle dérive de la taurine par la substitution, à un atome d'hydrogène du groupement AzH^2, du radical de l'acide cholalique.

c. Propriétés. — *Les alcalamides secondaires se dédoublent, sous l'influence des agents d'hydratation (ébullition avec les acides ou les bases étendus), en un acide et en une amine :*

$$\underbrace{Az\begin{cases}H\\C^2H^3O\\CH^3\end{cases}}_{\text{Méthylacétamide.}} + \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^2H^3O.OH}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{Az\begin{cases}H\\H\\CH^3\end{cases}}_{\text{Méthylamine.}}$$

De même, l'acide hippurique se dédouble, en fixant de l'eau, en glycocolle et en acide benzoïque ; l'acide glycocholique, en glycocolle et en acide cholalique; l'acide taurocholique, en taurine et en acide cholalique.

§ 309. — Acide hippurique.

$$AzH(C^7H^5O) - CH^2 - CO.OH.$$

a. État naturel. — L'acide hippurique existe normalement en abondance dans l'urine des herbivores. Il ne se trouve qu'en petite quantité et quelquefois manque complétement dans l'urine de l'homme. Il y augmente dans certaines maladies, la chorée, le diabète, les fièvres intenses? Il en est de même après l'ingestion d'hydrure de benzoyle, d'acide cinnamique, d'acide quinique ou de certains fruits qui renferment des dérivés benzoïques ou cinnamiques.

L'acide hippurique a été trouvé, en petite quantité, dans le sang et les capsules surrénales du bœuf.

b. Préparation. — On prépare l'acide hippurique en faisant bouillir de l'urine de cheval fraîchement émise avec un lait de chaux, puis filtrant. La liqueur filtrée tient en solution de l'hippurate de calcium ; on la concentre au $\frac{1}{10}$ environ et l'on précipite l'acide hippurique par un

Digitized by Google

excès d'acide chlorhydrique. Les cristaux d'acide hippurique ainsi obtenus ne sont pas purs, ils sont colorés en brun ou en jaune. On les fait bouillir à nouveau avec un lait de chaux, on filtre et on reprécipite, dans le liquide filtré et concentré, l'acide hippurique par un excès d'acide chlorhydrique. On recueille les cristaux, on les fait dissoudre dans l'eau bouillante, et on décolore la solution par le noir animal. Par le refroidissement, il se dépose de beaux cristaux peu colorés d'acide hippurique. La concentration des eaux mères en fournit une nouvelle quantité.

On obtient des cristaux d'acide hippurique tout à fait blancs en additionnant leur solution bouillante de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et d'un cristal de chlorate de potassium et faisant recristalliser.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide hippurique cristallise en beaux prismes quadrangulaires dont les extré-

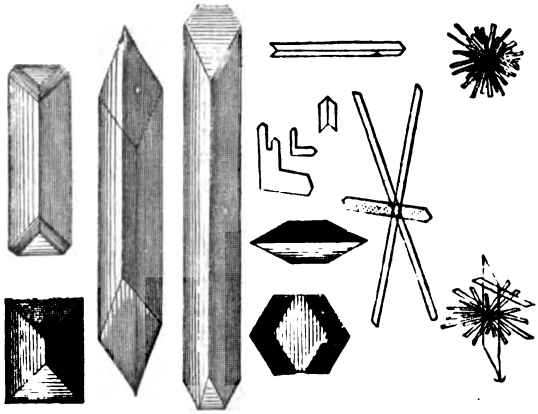


Fig. 83. — Acide hippurique.

mités sont terminées par deux ou quatre facettes (V. *fig.* 83). Ces cristaux sont quelquefois assez semblables aux cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien. (V. *fig.* 34.) Cet acide est inodore, d'une saveur légèrement amère ; il se dissout aisément dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide (1 p. dans 600 d'eau à 0°). L'alcool le dissout également,

Digitized by Google

mais l'éther n'en dissout que très-peu. Sa solution rougit fortement le tournesol. Il fond vers 130°.

2° Chimiques. — Vers 250°, il se décompose en acide benzoïque, benzonitrile, et, en même temps, répand une odeur assez forte d'acide prussique. Sous l'influence de l'ébullition avec les acides étendus et les bases, comme sous celle des ferments, de l'urine putréfiée, l'acide hippurique se dédouble en acide benzoïque et en glycocolle.

L'acide hippurique est monobasique. Ses sels cristallisent facilement. Les hippurates alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Les hippurates alcalins sont également solubles dans l'alcool.

d. Recherche et caractères. — Lorsqu'on veut constater la présence de l'acide hippurique dans une urine, on peut opérer comme pour la préparation de cet acide, à condition toutefois que la quantité ne soit pas trop faible.

Pour reconnaître des traces d'acide hippurique dans l'urine, on opère ainsi qu'il suit :

On évapore presque à siccité environ 800 grammes d'urine fraîche. On y ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on épuise par l'alcool. La solution alcoolique est neutralisée par de la soude, évaporée, puis traitée par un peu d'acide oxalique et agitée avec de l'éther additionné d'alcool. La couche éthérée évaporée, laisse un résidu qui n'est autre chose que de l'acide hippurique mêlé d'un peu d'acide oxalique. Pour se débarrasser de ce dernier corps, on fait bouillir le résidu avec de l'eau de chaux, on filtre, on concentre le liquide filtré qui tient en dissolution de l'hippurate de calcium (l'oxalate de calcium insoluble est resté sur le filtre), et on l'acidule par de l'acide chlorhydrique. L'acide hippurique se sépare quelquefois souillé par un peu d'acide benzoïque, qu'on enlève au moyen de l'éther, qui dissout fort bien l'acide benzoïque et à peine l'acide hippurique.

Les caractères de l'acide hippurique sont les suivants :

1° *Chauffé dans un tube à essai, il fond en un liquide huileux, puis se décompose. Il se sublime de l'acide benzoïque; en même temps on perçoit l'odeur d'acide prussique.*

2° *L'acide chlorhydrique sépare l'acide hippurique, sous forme de longues aiguilles, des solutions concentrées de ses sels.*

3° *Chauffé avec de la chaux hydratée, l'acide hippurique donne de la benzine et de l'ammoniaque* [car. dist. d'avec l'acide benzoïque]. (V. § 239, p. 507.)

Digitized by Google

4° *Les hippurates alcalins donnent avec le perchlorure de fer, un précipité brun d'hippurate de fer.* (Ce caractère est commun aux acides hippurique, benzoïque et succinique.)

5° A ces caractères, il faut ajouter l'examen microscopique des cristaux d'acide hippurique.

e. Physiologie. 1° Origine. — L'acide hippurique que l'on trouve dans les urines a une origine double.

1° Il provient de l'alimentation. Nous avons vu, en effet, que cet acide apparaît, en quantité souvent fort grande, dans les urines de l'homme et des animaux, après l'ingestion d'acide benzoïque, d'acide quinique et de différents autres corps pouvant facilement se transformer en acide benzoïque. On sait que l'acide benzoïque qu'on a ingéré, passe dans les urines à l'état d'acide hippurique. (V. § 239, p. 504.) Si nous rapprochons ces faits de cet autre que l'acide hippurique se trouve surtout dans l'urine des herbivores, que chez l'homme il augmente après une alimentation végétale, on est forcé d'admettre que des corps pouvant se transformer dans l'organisme en acide hippurique sont ingérés avec les aliments. De fait, on a constaté la présence de l'acide quinique dans les myrtilles, mais il a été impossible de démontrer la présence de l'acide benzoïque dans les fourrages ordinaires des herbivores. D'après Meisner et Schepard, chez les herbivores l'acide hippurique provient de la substance cuticulaire qui se transforme dans l'organisme en acide benzoïque.

2° D'un autre côté, nous savons que l'oxydation des matières albuminoïdes donne naissance à de l'acide benzoïque. Il est donc probable que l'acide hippurique provient, en partie, de l'oxydation des matières albuminoïdes. De fait, on a constaté la présence de l'acide hippurique dans les urines dans des cas où la nourriture était exclusivement animale. L'augmentation de la quantité d'acide hippurique éliminée par les urines dans les fièvres intenses, se comprendrait facilement dans ce cas.

On ne sait pas où se fait l'union du glycocolle et de l'acide benzoïque. Cette union a lieu avec perte d'une molécule d'eau. C'est donc un phénomène de déshydratation. Certains auteurs placent la formation de l'acide hippurique dans l'intestin, où du glycocolle est mis en liberté par suite de la décomposition, avec fixation d'eau, de l'acide glycocholique. Il est difficile de comprendre que, de deux composés du même genre, comme l'acide hippurique

Digitized by Google

et l'acide glycocholique, l'un se forme avec élimination d'eau et l'autre se décompose avec fixation d'eau dans les mêmes conditions et au même endroit. La question est donc encore à résoudre.

De même que l'acide benzoïque se transforme dans l'économie en acide hippurique, en fixant les éléments du glycocolle, de même les acides nitro-benzoïque, salicylique, toluique, etc., passent dans les urines à l'état d'acides nitro-hippurique, salicylurique, tolurique, etc.

2° ÉTAT ; ÉLIMINATION. — L'acide hippurique se trouve en dissolution dans les liquides de l'économie, soit à l'état de liberté, soit à l'état de sel. Il est éliminé par les urines.

§ 310. — Acide taurocholique.

$C^{52} H^{45} Az S O^{7}$.

Synonymie : Acide choléique.

a. État naturel. — Cet acide existe dans la bile d'un grand nombre d'animaux, toujours à l'état de combinaison alcaline. Il existe seul dans la bile du chien ; dans la bile de l'homme, il se trouve en proportion beaucoup plus faible que l'acide glycocholique ; enfin la bile de bœuf, celle de certains oiseaux, des poissons d'eau douce, des grenouilles, des serpents, en renferment également.

b. Préparation. — On extrait l'acide taurocholique de la bile de chien. Pour cela, on précipite la bile par l'alcool, on ajoute du noir animal et l'on filtre. Le taurocholate de sodium étant soluble dans l'alcool, se trouve dans le liquide filtré. On évapore le liquide et on reprend le résidu par un peu d'alcool absolu. Le liquide filtré est traité par un grand excès d'éther, agité et abandonné à lui-même jusqu'à ce que le précipité de taurocholate de sodium (insoluble dans l'éther), d'abord amorphe, soit devenu cristallin. On décante l'éther et l'on dissout les cristaux dans l'eau, puis on précipite l'acide taurocholique par l'acétate de plomb additionné d'ammoniaque. Le précipité est lavé, mis en suspension dans l'alcool et traité par un courant d'hydrogène sulfuré. Le plomb se précipite à l'état de sulfure et l'acide taurocholique se dissout dans l'alcool ; on filtre et l'on évapore

Digitized by Google

le liquide, à une douce chaleur, à consistance sirupeuse. Enfin, on précipite l'acide taurocholique par un grand excès d'éther. Le précipité, laissé pendant quelque temps en contact avec l'éther, devient cristallin.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide taurocholique cristallise en aiguilles fines et soyeuses qui se transforment rapidement à l'air humide en un liquide sirupeux. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ses solutions ont une saveur très-amère et sont fortement acides. L'acide taurocholique dévie à droite la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire du taurocholate de sodium en solution dans l'alcool est de +24°,5. En solution dans l'eau, cet acide a un pouvoir rotatoire plus faible.

Les solutions des taurocholates et glycocholates alcalins dissolvent de petites quantités de cholestérine et les globules sanguins. Elles jouissent en outre de la propriété d'émulsionner les graisses.

2° Chimiques. — L'acide taurocholique se dédouble très-facilement en taurine et en acide cholalique. Ce dédoublement a lieu par l'ébullition de l'acide taurocholique, soit avec des acides, soit avec des bases étendus, soit simplement avec l'eau. La même décomposition a lieu dans la putréfaction de la bile ; elle se fait dans le tube digestif et probablement même dans le sang, car on ne trouve jamais d'acide taurocholique dans les urines ictériques, tandis qu'on y trouve quelquefois les acides glycocholique et cholalique. Une solution alcoolique d'acide taurocholique laisse déposer, après un certain temps, des cristaux de taurine ; enfin, il suffit d'évaporer à siccité une solution de ce corps pour le décomposer.

Nous verrons plus loin que l'acide glycocholique, qui accompagne l'acide taurocholique dans la bile de l'homme, est beaucoup moins facilement décomposable.

Les taurocholates alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Nous avons vu, à propos de la préparation de l'acide taurocholique, comment on obtient le taurocholate de sodium en fines aiguilles. Il ressemble au glycocholate de sodium. (V. § 311, p. 667.) Le taurocholate de baryum et, en général, la plupart des taurocholates sont solubles dans l'eau.

d. Caractères. — 1° *L'acide taurocholique et les taurocholates, additionnés de quelques gouttes d'une solution de sucre de canne, puis traités par de l'acide sulfurique concentré et*

Digitized by Google

pur (il faut avoir soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 70°), donnent une magnifique coloration pourpre (réaction de Pettenkofer). L'acide glycocholique et l'acide cholalique se comportent comme l'acide taurocholique. (V. § 311, p. 667.)

2° *L'acide taurocholique et le taurocholate de sodium ne sont pas précipités par l'acétate neutre de plomb, qui précipite les acides glycocholique et cholalique.* On peut ainsi facilement séparer ces deux derniers acides de l'acide taurocholique. Celui-ci est précipité par l'acétate de plomb additionné d'un peu d'ammoniaque. On peut, du précipité obtenu par l'acétate de plomb ammoniacal, extraire l'acide taurocholique en opérant comme pour la préparation de cet acide.

3° *La présence du soufre* (V. § 290, p. 612) *et la production de taurine, sous l'influence de l'ébullition avec des acides étendus, donneront les dernières preuves de la présence de l'acide taurocholique.*

4° Tous les acides biliaires (cholalique, glycocholique, taurocholique) présentent encore le caractère suivant : Lorsqu'on évapore, à consistance sirupeuse, une solution alcoolique d'un acide biliaire, qu'on étend le résidu de façon à lui faire occuper une grande surface, puis qu'on verse une ou deux gouttes d'acide sulfurique et sur le même point une ou deux gouttes d'alcool, on obtient des cercles concentriques présentant toutes les couleurs de l'arc-en-ciel ; le violet en dehors, le jaune en dedans. (Réaction de Bogomoloff.)

e. Physiologie. 1° Origine. — Les acides biliaires se forment dans le foie, mais on ne sait pas par quel mécanisme et aux dépens de quelle substance. On en est réduit sur ce point à des hypothèses que nous ne discuterons pas.

2° État. — L'acide taurocholique et l'acide glycocholique se trouvent, à l'état de sels de sodium, dans la bile des animaux terrestres. Fait remarquable : dans la bile des poissons de mer, ces acides se trouvent à l'état de sels de potassium. Ces sels, étant solubles, sont en dissolution dans le liquide biliaire.

3° Élimination. — Les acides biliaires (taurocholique et glycocholique) se décomposent dans le gros intestin, en fixant de l'eau, en acide cholalique et en glycocolle et taurine. L'acide cholalique se trouve dans les fèces ; on y rencontre en même temps de la dyslysine (produit de déshydratation de l'acide cholalique). (V. § 256, p. 547.) La tau-

Digitized by Google

rine et le glycocolle sont au contraire résorbés dans le gros intestin. L'acide glycocholique est plus facilement décomposable que l'acide taurocholique. Aussi trouve-t-on de petites quantités d'acide glycocholique dans les excréments des herbivores, tandis qu'on ne trouve pas d'acide taurocholique dans les excréments des herbivores et des carnivores.

Dans certains cas d'ictère, les acides biliaires passent dans les urines. On y trouve de l'acide glycocholique et de l'acide cholalique, produit de dédoublement des acides biliaires, mais pas d'acide taurocholique, qui est plus facilement décomposable. Dans ces cas, les acides biliaires se rencontrent évidemment aussi dans le sang. D'après certains auteurs, les urines normales renfermeraient toujours des traces d'acides biliaires. Enfin, dans les fortes diarrhées, on trouve les acides biliaires non décomposés dans les évacuations.

§ 311. — Acide glycocholique.

$C^{52} H^{43} Az O^{6}$.

Synonymie : **Acide cholique.**

a. État naturel. — L'acide glycocholique existe en quantité notable, à l'état de glycocholate de sodium, dans la bile du bœuf. Il se trouve aussi dans les excréments de cet animal. La bile de l'homme n'en contient que très-peu, et celle des carnivores semble ne pas renfermer du tout d'acide glycocholique.

Dans les cas d'ictère, on trouve quelquefois l'acide glycocholique dans le sang et dans l'urine de l'homme.

b. Préparation. — On extrait l'acide glycocholique de la bile de bœuf, en suivant le procédé qui nous a servi à extraire l'acide taurocholique de la bile de chien. Seulement, comme la bile de bœuf renferme aussi de l'acide taurocholique, il faut séparer ces deux acides. On y arrive soit au moyen de l'acétate neutre de plomb, qui précipite l'acide glycocholique (V. § 310, p. 664), soit par l'action de l'acide sulfurique sur une dissolution du mélange de glycocholate et de taurocholate de sodium. L'acide glycocholique, étant très-peu soluble dans l'eau froide, se précipite. Si l'on a

Digitized by Google

précipité l'acide glycocholique, à l'état de glycocholate de plomb, on isole l'acide en mettant le sel de plomb en suspension dans l'eau et précipitant le plomb par un courant d'hydrogène sulfuré.

Voici la suite des opérations qu'il faut faire pour obtenir l'acide glycocholique :

On concentre fortement de la bile de bœuf fraîche, on la traite par de l'alcool qui précipite le mucus, les pigments, les sels inorganiques et dissout le glycocholate et le taurocholate de sodium ; on agite avec du noir animal et l'on filtre. Le liquide filtré est évaporé, le résidu repris par un peu d'alcool absolu, et la solution alcoolique traitée par un excès d'éther. Le précipité devient cristallin au bout de quelque temps. On décante alors la partie liquide et on dissout dans un peu d'eau les cristaux qui ne sont autre chose qu'un mélange de glycocholate et de taurocholate de sodium (*bile cristallisée de Platner*). La solution est traitée par l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il se fasse un trouble persistant. On l'abandonne alors à elle-même. L'acide glycocholique ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux sont lavés à l'eau. On les dissout ensuite dans l'alcool et on fait recristalliser.

c. Propriétés. 1° Physiques. — L'acide glycocholique cristallise en fines aiguilles soyeuses (V. *fig.* 84) qui ne s'altèrent pas à l'air comme l'acide taurocholique. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, se dissout plus aisément dans l'eau chaude et cristallise par le refroidissement. L'alcool dissout aisément l'acide glycocholique ; mais l'éther n'en dissout que des traces. Les solutions d'acide glycocholique ont une saveur sucrée et un peu amère ; elles rougissent le tournesol. L'acide glycocholique, comme l'acide taurocholique, dévie à

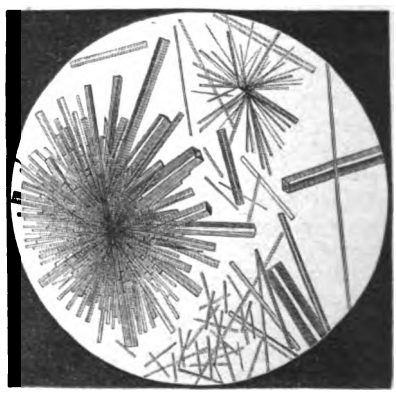


Fig. 84. — Acide glycocholique.

Digitized by Google

droite le plan de la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire spécifique de sa dissolution dans l'alcool est de + 29°.

2° Chimiques. — Par une ébullition prolongée avec une solution saturée de baryte caustique ou avec de l'acide chlorhydrique, l'acide glycocholique se dédouble en acide cholalique et en glycocolle. Il peut se former, dans ce cas, de la dyslysine par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide cholalique (V. § 256, p. 547); à froid, les acides sulfurique, chlorhydrique, acétique, dissolvent l'acide glycocholique sans l'altérer.

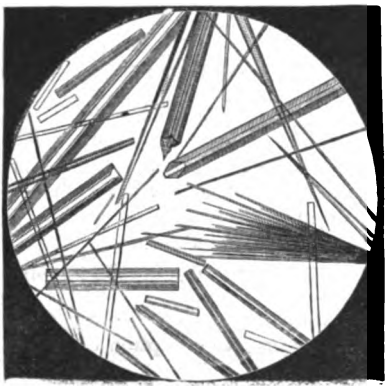


Fig. 85. — Glycocholate de sodium.

L'acide glycocholique se dissout aisément dans les alcalis; il se forme alors des glycocholates alcalins solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Les glycocholates de baryum et d'argent sont aussi solubles dans l'eau. Les autres glycocholates sont insolubles. Lorsqu'on traite par l'éther une solution alcoolique de glycocholate de sodium, ce sel se dépose en petits cristaux qui, vus au microscope, apparaissent sous forme de pinceaux ou groupes étoilés formés de fines aiguilles. (V. *fig.* 85.)

d. Caractères. — 1° *L'acide glycocholique donne avec l'acide sulfurique et le sucre la coloration pourpre caractéristique des acides biliaires.* (V. § 310.)

2° *La facilité avec laquelle il cristallise, la précipitation par l'acétate neutre de plomb, l'absence de soufre dans sa molécule, le distinguent de l'acide taurocholique.*

Dans la bile de porc se trouvent un acide *hyoglycocholique* $C^{27}H^{43}AzO^5$ qui se dédouble, lorsqu'on le fait bouillir avec des alcalis ou des acides étendus, en glycocolle et en acide hyocholalique (V. § 256, p. 549), et un acide *hyotau-*

Digitized by Google

rocholique $C^{27}H^{45}AzSO^{6}$ qui se dédouble en taurine et en acide hyocholalique.

Dans la bile d'oie, on rencontre un acide *chénotaurocholique* $C^{29}H^{49}AzSO^{6}$ qui se dédouble en taurine et en acide chénocholalique.

COMPOSÉS NON SÉRIÉS.

§ 312. — ALCALOÏDES NATURELS.

a. Définition; division. — Les alcaloïdes naturels sont des substances azotées, extraites des végétaux, qui, comme l'ammoniaque et les amines, peuvent se combiner directement avec les acides pour former des sels.

On a divisé les alcaloïdes en deux sections.

La première renferme des composés non oxygénés, liquides et volatils.

Dans la seconde section, rentrent les alcaloïdes oxygénés et solides. Ces alcaloïdes sont fixes, à l'exception de la cinchonine et de l'atropine.

b. Extraction. — Les alcaloïdes existent dans les végétaux à l'état de sels. Ils sont combinés avec les acides malique, tartrique, acétique, quelquefois avec certains acides particuliers, comme l'acide méconique dans l'opium, enfin avec les tannins. Ces composés sont tantôt solubles, tantôt insolubles. Les procédés généraux d'extraction des alcaloïdes sont les suivants :

1° Si l'alcaloïde est volatil, on distille la plante avec de la potasse ou de la soude. L'alcaloïde, mis en liberté, passe à la distillation. On sature le liquide par de l'acide sulfurique étendu, on évapore à siccité et on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther. Ce mélange dissout le sulfate de l'alcaloïde et ne dissout pas le sulfate d'ammonium qui s'y trouve toujours mélangé. Le sulfate obtenu est décomposé par une base et soumis à la distillation.

2° Lorsque l'alcaloïde est fixe, on extrait l'alcaloïde en faisant bouillir la plante avec de l'eau acidulée par de

Digitized by Google

l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique est précipitée par la chaux. Le précipité qui renferme l'alcaloïde est épuisé par l'alcool bouillant. On purifie le produit obtenu en transformant l'alcaloïde en un sel, faisant cristalliser celui-ci et isolant l'alcaloïde en décomposant le sel par une base.

c. Propriétés. 1° Physiques. — Les alcaloïdes sont en général solides, cristallisables ; la nicotine et la conicine sont liquides.

Ils sont presque tous très-toxiques et constituent des médicaments très-actifs.

Ils sont alcalins au papier de tournesol, excepté la narcotine.

En général, les alcaloïdes sont peu solubles dans l'eau. L'alcool est leur meilleur dissolvant. L'éther, le chloroforme en dissolvent également un grand nombre. On peut aussi dissoudre les alcaloïdes dans les corps gras. Pour cela, on les combine avec l'acide oléique ; les oléates ainsi formés se dissolvent dans les matières grasses.

Ils dévient tous à gauche le plan de la lumière polarisée, excepté la cinchonine et la quinidine, qui sont dextrogyres.

2° Chimiques. — Lorsqu'on les distille avec de la potasse, ils se décomposent et donnent des bases volatiles non oxygénées.

Avec le chlore, le brome, ils donnent des dérivés de substitution.

Les alcaloïdes semblent ne pas donner de produits de substitution sous l'influence de l'iode. Il se forme des combinaisons par union des alcaloïdes et de l'iode. Ces iodobases sont, en général, insolubles dans l'eau.

Les iodures alcooliques, iodure de méthyle, iodure d'éthyle, etc., s'unissent aux alcaloïdes, comme ils le font avec les amines tertiaires, en donnant un iodure d'ammonium composé. (V. § 278, p. 589.)

La potasse, la soude, l'ammoniaque précipitent en général les alcaloïdes des solutions de leurs sels.

Les solutions même étendues des alcaloïdes sont précipitées ou colorées par le tannin, l'iodure de potassium ioduré (V. § 88, p. 244), l'iodure double de mercure et de potassium (V. § 148, p. 317), le phospho-molybdate de sodium (réactif de Sonnenschein), le cyanure double d'argent et de potassium (V. § 297, p. 629) (réactif de Dra-

Digitized by Google

gendorff), le sulfomolybdate de sodium (réactif de Frœhde), etc., etc.

[Le réactif de Sonnenschein s'obtient en précipitant par le phosphate de sodium une solution azotique de molybdate d'ammonium. On obtient ainsi du phospho-molybdate d'ammonium. (V. § 56, p. 179.) Le précipité est lavé, traité par un excès de soude pour chasser l'ammoniaque, et repris par l'acide azotique.

Cette solution est précipitée par l'ammoniaque, qui reforme du phospho-molybdate d'ammonium, et par tous les alcaloïdes.

Le réactif de Frœhde s'obtient en dissolvant 1 milligramme de molybdate de sodium dans 1 centimètre cube d'acide sulfurique pur.]

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ALCALOÏDES.

§ 313. — Cicutine.

$C^8 H^{15} Az$.

Synonymie : Conicine, conine.

La cicutine s'extrait des fruits de la grande ciguë. Elle est très-vénéneuse; son action est foudroyante comme celle de l'acide prussique. Elle produit la paralysie des muscles volontaires, puis celle des muscles respiratoires et du cœur gauche. La mort arrive par asphyxie. La cicutine est toxique à la dose de 2-5 centigrammes.

On l'emploie quelquefois, en médecine, dans les cas morbides caractérisés par des contractures. On l'a préconisée également dans le traitement des affections cancéreuses.

La cicutine est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur désagréable. Elle distille à 218°. Elle n'est soluble que dans 100 fois son poids d'eau. L'alcool la dissout en toutes proportions.

Comme tous les alcaloïdes, la conicine s'unit aux acides pour former des sels. On connaît un grand nombre de sels de conicine. Le plus important est le chlorhydrate de conicine qui cristallise en grosses lames. Il est déliquescent. *Sa solution, évaporée à l'air, se colore en rouge, puis en bleu.*

Digitized by Google

§ 314. — Nicotine.

$C^{10}H^{14}Az^2$.

La nicotine se trouve dans le tabac. La proportion de nicotine varie beaucoup dans les divers tabacs. Celui du Lot en renferme près de 8 p. 100, celui de Virginie 6,8 p. 100, celui d'Alsace et celui de la Havane 3,21 et 2 p. 100 seulement.

La nicotine est un poison très-violent qui agit avec une extrême rapidité. Une à deux gouttes suffisent pour tuer un chien. L'action de la nicotine ressemble à celle de la conicine. La nicotine est rarement employée en médecine.

Elle constitue un liquide oléagineux, incolore, qui brunit et s'épaissit à l'air. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle bout à 250°.

Lorsqu'on chauffe la nicotine avec de l'acide chlorhydrique, le mélange devient violet.

L'acide azotique colore la nicotine en jaune orangé lorsqu'on élève un peu la température.

Une solution même très-étendue de nicotine se colore en rouge lorsqu'on y ajoute de la teinture d'iode. Si les solutions ne sont pas trop étendues, il se dépose au bout de quelque temps de belles aiguilles rouge-rubis (iodo-nicotine).

§ 315. — Alcaloïdes de l'opium.

L'opium est le suc épaissi des capsules vertes du pavot. Sa composition est très-complexe. Il renferme un grand nombre d'alcaloïdes, dont les principaux sont : la morphine, la codéine, la narcéine, la narcotine, la thébaïne, la papavérine. On trouve, en outre, dans l'opium de l'acide lactique, des matières résineuses, de la gomme et un acide particulier, l'acide méconique.

L'*acide méconique* $C^7H^4O^7$, en dissolution même très-étendue, prend une couleur rouge de sang quand on y ajoute de faibles traces de sels ferriques. Le chlorure d'or, qui fait disparaître la coloration rouge produite par les sulfocyanures solubles en présence des sels ferriques, n'altère pas cette coloration.

Digitized by Google

L'opium, à faible dose, est sédatif et soporifique. A dose élevée, il agit comme poison narcotique.

Traité par l'eau, l'opium abandonne à ce liquide environ 50 p. 100 de matières solubles, parmi lesquelles les alcaloïdes. L'extrait aqueux d'opium est donc deux fois plus actif que l'opium brut.

Claude Bernard a étudié l'action physiologique des principaux alcaloïdes de l'opium et les a classés d'après leur pouvoir soporifique, convulsif ou toxique, de la manière suivante :

Pouvoir soporifique.	Pouvoir toxique.	Pouvoir convulsif.
Narcéine.	Thébaïne.	Thébaïne.
Morphine.	Codéine.	Papavérine.
Codéine.	Papavérine.	Narcotine.
	Narcéine.	Codéine.
	Morphine.	Morphine.
	Narcotine.	Narcéine.

De tous ces alcaloïdes, la narcéine, la morphine et la codéine qui possèdent exclusivement le pouvoir soporifique, sont les seuls qui soient usités en médecine.

§ 316. — **Morphine.**

$C^{17} H^{19} Az O^3 + H^2 O$.

La morphine cristallise en prismes incolores, d'une saveur très-amère. Elle est quelquefois mélangée de narcotine. On la purifie en la lavant avec de l'éther, qui dissout la narcotine et ne dissout pas la morphine. La morphine se dissout dans environ 500 fois son poids d'eau bouillante et dans 1000 fois son poids d'eau froide. L'alcool la dissout en plus grande quantité que l'eau. L'éther et le chloroforme ne la dissolvent pas.

A 120°, la morphine entre en fusion en perdant son eau de cristallisation.

Distillée avec de la potasse, la morphine dégage de la méthylamine.

Traitée par les acides, la morphine donne des sels solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Digitized by Google

Le chlorhydrate de morphine $C^{17} H^{19} Az O^3$, $H Cl + 3 H^2 O$ est fréquemment employé en médecine. Quand on chauffe la morphine à 150°, pendant plusieurs heures et en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, elle perd une molécule d'eau et se transforme en *apomorphine* $C^{17} H^{17} Az O^2$. L'apomorphine est un vomitif puissant.

Les caractères suivants permettent de distinguer la morphine des autres alcaloïdes :

1° *L'acide azotique la colore en rouge;*

2° *Avec le chlorure d'or elle prend une teinte bleue;*

3° *La morphine réduit l'acide iodique, en mettant l'iode en liberté;*

4° *Avec le réactif de Frœhde, elle donne une coloration violette;*

5° *La morphine colore les sels ferriques en bleu fugace.* (Réaction caractéristique.)

§ 317. — **Codéine.**

$C^{18} H^{21} Az O^3 + H^2 O$.

La codéine cristallise en prismes rhomboïdaux lorsqu'elle est hydratée. Elle se sépare de sa dissolution dans l'éther anhydre en cristaux octaédriques anhydres. Elle est soluble dans 80 parties d'eau froide et dans 17 parties d'eau bouillante. L'alcool et l'éther la dissolvent.

A 150°, elle entre en fusion. Les cristaux hydratés perdent leur eau de cristallisation à cette température.

La codéine se distingue de la morphine par sa solubilité dans l'éther. De plus, *elle ne rougit pas sous l'influence de l'acide azotique, ne bleuit pas avec le perchlorure de fer et ne réduit pas l'acide iodique. L'acide sulfurique la dissout; au bout d'un certain temps la solution devient bleue.*

La codéine est employée comme la morphine. Elle paraît moins irritante.

§ 318. — **Narcéine.**

$C^{23} H^{29} Az O^9$.

La narcéine cristallise en aiguilles soyeuses, fines et allongées. Elle est facilement soluble dans l'eau bouillante,

Digitized by Google

peu soluble dans l'eau froide. L'alcool et le chloroforme dissolvent la narcéine. L'éther ne la dissout pas.

La narcéine ne présente aucune des réactions de la morphine.

L'acide sulfurique la dissout. La solution est brune et devient rouge.

L'iode colore la narcéine en bleu foncé. La coloration est détruite par l'eau bouillante et par les alcalis.

Avec le chlore, la narcéine prend une teinte verte qui passe au jaune quand on ajoute au mélange de l'ammoniaque.

§ 319. — Alcaloïdes des quinquinas.

Les différentes espèces de quinquinas renferment un grand nombre de principes parmi lesquels des alcaloïdes. Les principaux alcaloïdes des quinquinas sont : la quinine et ses isomères, la quinidine et la quinicine, la cinchonine et ses isomères, la cinchonidine et la cinchonicine, et l'aricine.

§ 320. — Quinine.

$C^{20}H^{24}Az^2O^2 + n\,aq.$

La quinine et ses sels (on emploie surtout le sulfate de quinine) sont des antipériodiques puissants.

La quinine est une masse blanche, amorphe, très-amère. Lorsqu'on précipite du sulfate de quinine par l'ammoniaque en excès et qu'on abandonne à lui-même le précipité de quinine obtenu, on voit se former des aiguilles cristallines qui renferment trois molécules d'eau de cristallisation. On obtient un autre hydrate de quinine renfermant une molécule d'eau, en abandonnant à l'air de la quinine récemment précipitée et humectant de temps en temps la masse.

La quinine est très-soluble dans l'alcool et très-peu soluble dans l'eau. Elle est plus soluble dans l'éther que la cinchonine.

Les acides dilués dissolvent facilement la quinine. Cette base est diacide, c'est-à-dire qu'elle exige deux molécules d'un acide monobasique pour former des sels neutres.

Digitized by Google

On reconnaît la quinine aux caractères suivants :

1° *L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans la colorer* (V. § 275, p. 579) ;

2° *L'acide sulfurique étendu et en léger excès la dissout en donnant une solution dichroïque (sulfate de quinine) à reflets bleus;*

3° *Lorsqu'à une solution d'un sel de quinine on ajoute de l'eau chlorée et quelques gouttes d'ammoniaque, la solution se colore en vert;*

4° *Lorsqu'à une solution d'un sel de quinine on ajoute de l'eau chlorée et ensuite du ferrocyanure de potassium en poudre fine, la liqueur se colore en rose, puis en rouge foncé.*

Le *sulfate basique de quinine* $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2, SO^4H^2 + 7\,H^2O$ est en aiguilles flexibles, longues et minces. Il est efflorescent, peu soluble dans l'eau.

Le *sulfate neutre de quinine* $C^{20}H^{24}Az^2O^2, SO^4H^2 + 7\,H^2O$ est plus soluble dans l'eau que le sulfate basique. Aussi faut-il ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique au premier de ces sels pour le dissoudre et le faire entrer dans les préparations pharmaceutiques. La solution de sulfate de quinine est dichroïque et présente des reflets bleus. Les dissolutions de tous les sels de quinine offrent ce caractère.

Le sulfate de quinine est fréquemment l'objet de falsifications. On y mêle du sulfate de calcium, de la mannite, du sucre, de l'amidon, de la salicine, du sulfate de cinchonine, etc.

Ces falsifications se reconnaissent de la manière suivante :

1° On dissout le sulfate de quinine dans de l'alcool étendu bouillant. L'amidon et les matières minérales restent à l'état de résidu insoluble.

2° On calcine le sulfate de quinine. Pur, ce sel ne laisse pas de cendres. S'il renferme des matières minérales, celles-ci restent comme résidu.

3° Si le sulfate de quinine renferme de la salicine, il se colore en rouge sous l'influence de l'acide sulfurique.

4° Quant au sucre et à la mannite, on les découvre en dissolvant le sulfate de quinine dans de l'eau acidulée, précipitant à la fois l'acide sulfurique et la quinine par la baryte, enlevant l'excès de baryte par un courant d'anhydride carbonique et filtrant. Le sucre et la mannite se retrouvent dans la liqueur filtrée. Celle-ci ne laisse aucun résidu par l'évaporation si le sulfate de quinine est pur.

5° Le sulfate de quinine du commerce renferme toujours

Digitized by Google

un peu de sulfate de cinchonine qui provient d'une purification incomplète. On décèle la présence du sulfate de cinchonine de la manière suivante : Dans un tube à essai on met un gramme de sulfate de quinine, quelques centimètres cubes d'éther et 2 ou 3 grammes d'une solution d'ammoniaque ; on agite vivement. Si le sulfate de quinine est pur, les liquides se séparent en deux couches, l'une aqueuse, l'autre éthérée, renfermant la quinine en solution. Lorsque le sulfate de quinine renferme du sulfate de cinchonine, la cinchonine, insoluble à la fois dans l'eau et dans l'éther, reste en suspension à la surface de la couche aqueuse. De petites quantités de cinchonine dans le sulfate de quinine ne doivent pas être considérées comme une falsification de ce sel.

§ 321. — Cinchonine.

$C^{20}H^{24}Az^{2}O$.

La cinchonine est moins efficace que la quinine comme fébrifuge.

Cet alcaloïde est en prismes ou en aiguilles fines d'une saveur moins amère que celle de la quinine. Il est très-peu soluble dans l'eau, même bouillante, et dans l'éther. L'alcool lui-même ne dissout que 3 pour 100 de cinchonine.

La cinchonine est dextrogyre.

Les dissolutions des sels de cinchonine ne se colorent pas en vert, comme les sels de quinine, lorsqu'on les traite successivement par l'eau de chlore et l'ammoniaque.

§ 322. — Alcaloïdes des strychnos.

Un grand nombre de plantes de la famille des strychnées, notamment les *Strychnos nux vomica* (noix vomique, fausse angusture) *Str. Ignatii* (fèves de Saint-Ignace), *Str. colubrina* (bois de couleuvre), *Str. Tieuté*, etc., renferment deux alcaloïdes, la strychnine et la brucine.

La strychnine et la brucine sont des poisons tétaniques des plus violents. La brucine agit sur l'économie avec une intensité 24 fois moindre que la strychnine. Celle-ci est

Digitized by Google

employée en médecine contre certaines paralysies. Liebreich la considère comme le contre-poison du chloral. D'après Oré, les effets de la strychnine ne se feraient sentir, dans ce cas, qu'à doses déjà dangereuses. A la dose de 2 centigrammes, la strychnine peut amener la mort.

§ 323. — Strychnine.

$C^{21} H^{22} Az^2 O^2$.

La strychnine cristallise en octaèdres rectangulaires, incolores, d'une saveur excessivement amère. L'eau ne dissout que de très-petites quantités de strychnine ; il en est de même de l'alcool froid. L'alcool bouillant dissout facilement la strychnine. L'éther ne la dissout pas.

Les réactions suivantes permettent de caractériser la strychnine :

1° *L'acide azotique ne la colore pas* (car. dist. d'avec la brucine). Le plus ordinairement, la strychnine renferme des traces de brucine; elle se colore alors en jaune.

2° *Lorsqu'on dissout la strychnine dans de l'acide sulfurique concentré et qu'on y ajoute un peu de peroxyde de plomb ou de bichromate de potassium en poudre, il se développe une belle couleur bleue qui passe rapidement au violet, puis au jaune.*

3° *Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution de strychnine, il se forme un nuage blanc. Au bout d'un certain temps, on peut, à l'aide d'une baguette de verre, retirer de la liqueur des filaments blancs, élastiques.*

§ 324. — Brucine.

$C^{23} H^{26} Az^2 O^4 + 4 H^2 O$.

La brucine cristallise en prismes rhomboïdaux. Elle est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que la strychnine. L'éther ne la dissout pas.

L'acide azotique colore la brucine en rouge. D'après Gerhardt, il se forme de l'azotite de méthyle dans cette réaction.

Digitized by Google

L'acide sulfurique colore la brucine en rose. La coloration passe ensuite au jaune et au jaune verdâtre.

La teinture d'iode donne un précipité orangé d'iodo-brucine dans les solutions de cet alcaloïde.

Alcaloïdes de la belladone.

§ 325. — Atropine.

$C^{17} H^{23} Az O^3$.

L'atropine est un poison d'une énergie considérable. On emploie en thérapeutique le sulfate d'atropine pour dilater la pupille.

L'atropine est incolore ; elle cristallise en aiguilles soyeuses. Sa saveur est acre et amère. Elle fond à 90° et se volatilise partiellement à 140° en se décomposant en grande partie. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on la traite par les agents d'oxydation (bichromate de potassium et acide sulfurique), elle donne de l'acide benzoïque et de l'hydrure de benzoyle.

Le *sulfate d'atropine* cristallise en aiguilles très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'atropine ne présente pas de réactions caractéristiques. Le meilleur moyen de caractériser cet alcaloïde est de constater la propriété qu'il a de dilater la pupille. Des quantités excessivement faibles d'atropine produisent l'action mydriatique.

§ 326. — Alcaloïdes divers.

L'*hyoscyamine* ($C^{18} H^{17} Az O$)? constitue le principe actif de la jusquiame (solanées). Elle est assez employée en médecine en Angleterre. Son action ressemble à celle de l'atropine.

La *pipérine* $C^{17} H^{19} Az O^3$ s'extrait des différentes espèces de poivre.

L'*ésérine* ou *physostigmine* est inscristallisable. Elle a été retirée de la fève de Calabar. L'ésérine est un poison violent.

Digitized by Google

Elle est l'antagoniste de l'atropine; elle jouit, en effet, de la propriété de rétrécir la pupille.

La *vératrine,* extraite de plusieurs plantes du genre *veratrum,* cristallise en prismes rhomboïdaux. Elle est très-vénéneuse. A dose toxique, elle amène des convulsions, le tétanos, et la mort arrive par asphyxie.

L'*aconitine* est un poison des plus violents. Par la rapidité de ses effets, l'aconitine égale l'acide prussique et la conicine. On l'extrait de l'*aconitum napellus.*

§ 327. — Empoisonnement par les alcaloïdes.

a. Antidotes. — Le tannin et les substances végétales astringentes qui en contiennent, sont les meilleurs antidotes des alcaloïdes. On prescrit fréquemment, dans les empoisonnements par les alcaloïdes, d'autres alcaloïdes dont l'action physiologique est antagoniste de celle de l'alcaloïde qui a causé l'empoisonnement. C'est ainsi que dans les empoisonnements par la conicine, on administre, comme antidote physiologique, son antagoniste la strychnine et réciproquement. A la morphine, on oppose la belladone, la quinine, etc.

b. Recherche. — Stas a indiqué une méthode générale pour la recherche des alcaloïdes. Cette méthode repose sur les faits suivants : 1° solubilité dans l'eau et dans l'alcool des sels que les alcaloïdes forment avec l'acide tartrique; 2° décomposition de ces sels par les carbonates acides de potassium et de sodium, ou par les bases (potasse et soude), avec mise en liberté des alcaloïdes; 3° propriété que possède l'éther employé en quantité suffisante d'enlever ces alcaloïdes à l'eau.

On divise les organes en petits fragments, on y ajoute deux fois leur poids d'alcool pur et 1 à 2 grammes d'acide tartrique. On chauffe à 70° environ. Après refroidissement, on filtre, on lave avec de l'alcool et on évapore les liqueurs alcooliques à la température ordinaire. Lorsque, pendant l'évaporation, des matières insolubles se déposent, on filtre, on lave avec un peu d'eau et on évapore les liqueurs filtrées dans le vide sec. On reprend le résidu par l'alcool

Digitized by Google

et on évapore de nouveau les liqueurs alcooliques. Le résidu est repris par aussi peu d'eau que possible, introduit dans un flacon et décomposé par le carbonate acide de sodium. On ajoute alors 4 ou 5 fois son volume d'éther à la solution aqueuse; on décante la couche éthérée et on l'évapore dans une capsule de verre. Le résidu constitue l'alcaloïde cherché.

1° Si celui-ci est solide, on peut ne pas obtenir par évaporation de résidu alcalin, car les sels de quelques alcaloïdes ne sont pas décomposés par le carbonate acide de sodium. Dans ce cas, on ajoute une solution de potasse dans le liquide que l'on a déjà traité par le carbonate acide de sodium. On agite avec de l'éther, on décante celui-ci et on soumet à l'évaporation. On obtient ainsi tantôt un résidu solide, tantôt un liquide laiteux tenant en suspension un corps solide. Le résidu bleuit toujours le papier rouge de tournesol. Pour pouvoir caractériser l'alcaloïde, il faut chercher à l'obtenir cristallisé. Pour cela on lave les parois de la capsule avec quelques gouttes d'acide sulfurique étendu. On dissout ainsi l'alcaloïde et les corps gras restent à l'état insoluble. On évapore le liquide aqueux, on le traite ensuite par une solution très-concentrée de carbonate de potassium, qui met l'alcaloïde en liberté. On reprend par l'alcool absolu, qui dissout l'alcaloïde. Par évaporation de la solution alcoolique, on obtient l'alcaloïde pur. On détermine la nature de l'alcaloïde ainsi obtenu par l'étude de ses caractères. Il est important de procéder aussi à des expériences physiologiques. Celles-ci se font avec avantage sur des grenouilles. On agit comparativement sur deux grenouilles, dont l'une reçoit une certaine quantité de l'alcaloïde à caractériser et l'autre une quantité égale de l'alcaloïde que l'on suppose avoir occasionné l'empoisonnement. On observe avec soin et comparativement les phénomènes qui se produisent chez les deux grenouilles.

2° On s'aperçoit qu'il existe un alcaloïde liquide et volatil en décantant une petite quantité de la couche éthérée et la soumettant à l'évaporation. On observe alors de faibles stries liquides qui se rendent lentement au fond du vase. De plus, sous l'influence de la chaleur de la main, le contenu de la capsule exhale une odeur désagréable, suffocante et irritante. Dans ce cas, on ajoute au contenu du flacon dont on a décanté une petite quantité d'éther, un peu d'une solution de potasse caustique et on agite le mélange. Après repos, on décante l'éther et on épuise le liquide aqueux par de

Digitized by Google

nouveaux traitements à l'éther. On réunit les liquides éthérés et on y verse 1 ou 2 centimètres cubes d'eau acidulée par un cinquième de son poids d'acide sulfurique. On agite et on abandonne au repos. L'eau acidulée renferme l'alcaloïde, sous un petit volume, à l'état de sulfate ; tandis que l'éther retient toutes les matières animales qu'il a enlevées à la solution alcaline. On extrait l'alcaloïde de la solution du sulfate en ajoutant à celle-ci une solution de potasse et épuisant le mélange par l'éther, qui dissout l'alcaloïde et l'abandonne par évaporation.

§ 328. — COMPOSÉS DIVERS.

Santonine ou *acide santonique* $C^{15}H^{18}O^{3}$. La santonine est un vermifuge très-employé. On l'extrait du *semen contra* (fleur non épanouie de diverses espèces du genre *Artemisia*).

La santonine cristallise en prismes hexagonaux, incolores, inodores et volatils. La santonine est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. A la lumière, la santonine jaunit rapidement.

Cette substance se combine avec les bases en donnant des composés cristallisables. L'acide sulfurique dissout la santonine en se colorant à la longue en rouge.

L'urine sécrétée après l'ingestion de santonine est safranée si elle est acide, rouge si elle est alcaline. Elle possède donc l'aspect de l'urine biliaire. On constate la présence de la santonine dans une semblable urine en y ajoutant de la potasse, qui communique au liquide une teinte rouge persistante et ne se détruisant pas à l'ébullition.

Cantharidine $C^{5}H^{6}O^{2}$. La *cantharidine* se retire de la *cantharide* (*cantharis vesicatoria*). Cette substance constitue le plus puissant vésicant que l'on connaisse. A la dose de 1 à 2 grammes, elle peut donner la mort. Elle amène une surexcitation très-grande des organes génitaux.

La cantharidine est en prismes quadrilatères, incolores, inodores. Elle est très-peu soluble dans l'eau, complétement insoluble dans le sulfure de carbone. L'alcool, l'éther, le chloroforme dissolvent la cantharidine. A 210°, elle entre en fusion et se sublime en fines aiguilles.

Digitized by Google

PRODUITS DE DÉSASSIMILATION NON AZOTÉS.

§ 329. — Excrétine. Acide excrétoléique. Séroline. Stercorine.

Marcet a retiré des excréments de l'homme un composé cristallisable auquel il assigne la formule : $C^{76}H^{156}O^{2}S$ et qu'il a nommé *excrétine*.

Il obtient ce composé en préparant avec les fèces un extrait alcoolique. Cette solution alcoolique dépose un acide gras fusible à + 25°. Marcet a donné à cet acide le nom d'*acide excrétoléique*. Cet acide n'est probablement qu'un mélange d'acides gras. La solution débarrassée par filtration de cet acide excrétoléique est traitée par un lait de chaux. Il se forme un précipité brun, qui, séché, cède à l'éther une matière cristallisable, fusible à 95°. C'est l'excrétine.

Hinterberger a assigné récemment à l'excrétine la formule $C^{20}H^{36}O$. Les formules de Marcet et de Hinterberger font assez comprendre combien on est peu fixé sur la composition de l'excrétine. Peut-être le composé de Hinterberger n'est-il que de la cholestérine impure.

La *séroline* a été extraite par Boudet du sérum sanguin. Elle est en filaments microscopiques renflés de distance en distance. Pour certains auteurs, la séroline n'est qu'un mélange (cholestérine impure). D'après Flint, la séroline serait identique à la stercorine.

La *stercorine* a été extraite des matières fécales par Flint. La stercorine serait un produit de transformation de la cholestérine. Celle-ci ne se rencontre pas dans les fèces des herbivores, quoiqu'elle soit sans cesse versée par la bile dans la partie supérieure de l'intestin. Elle se transformerait, dans son passage à travers l'intestin, en stercorine.

La stercorine cristallise en fines aiguilles microscopiques. Elle est neutre. L'acide sulfurique la colore en rouge, comme il le fait pour la cholestérine.

Les composés décrits sous les noms d'excrétine, de séroline et de stercorine, sont peut-être un seul et même corps obtenu à un état plus ou moins grand de pureté.

Digitized by Google

PRODUITS DE DÉSASSIMILATION AZOTÉS.

§ 330. — Acide urique.

$C^5 H^4 Az^4 O^3$.

a. État naturel. — L'acide urique se trouve dans l'urine de tous les animaux. Il existe en abondance dans l'urine des oiseaux, en petite quantité dans l'urine de l'homme et des mammifères.

Les calculs de la vessie et des reins sont très-souvent formés, presque exclusivement, d'acide urique et d'urates.

On a également trouvé de l'acide urique dans le sang et dans les exsudats de l'homme, dans les affections arthritiques, la goutte, la leucémie. On le rencontre souvent, sous forme de dépôts, dans les articulations d'individus atteints de rhumatisme articulaire. Sous l'influence d'une alimentation copieuse, la proportion d'acide urique augmente dans l'urine.

b. Préparation. — On extrait l'acide urique des excréments des serpents ou du guano, en faisant bouillir ces matières avec de la potasse étendue. Il se forme de l'urate neutre de potassium. On filtre. Dans le liquide filtré, on fait passer un courant d'anhydride carbonique. Il se précipite de l'urate acide de potassium peu soluble. On lave les cristaux, on les dissout dans la potasse étendue et on précipite l'acide urique par l'acide chlorhydrique.

c. Propriétés. — 1° Physiques. L'acide urique est un corps blanc, inodore et insipide. Il cristallise en cristaux microscopiques. Ces cristaux se forment lorsqu'on précipite par un acide la solution d'un urate alcalin. Les sédiments de l'urine de l'homme en renferment souvent. Ces cristaux sont en tables lisses rhomboïdales, transparentes. Les angles obtus de ces tables sont fréquemment arrondis. Les cristaux ont alors la forme de pierres à aiguiser. Quelquefois on rencontre des lames hexagonales qui rappellent les formes cristallines de la cystine. Enfin, les cristaux d'acide urique se groupent fréquemment en amas ayant la forme de rosaces. (V. *fig.* 86.)

L'acide urique est très-peu soluble dans l'eau. Il faut 14,000 parties d'eau froide et 1,800 parties d'eau bouil-

Digitized by Google

lante pour le dissoudre. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique concentré dissout l'acide urique, mais l'eau le précipite de cette dissolution. L'acide chlorhydrique étendu ne le dissout pas.

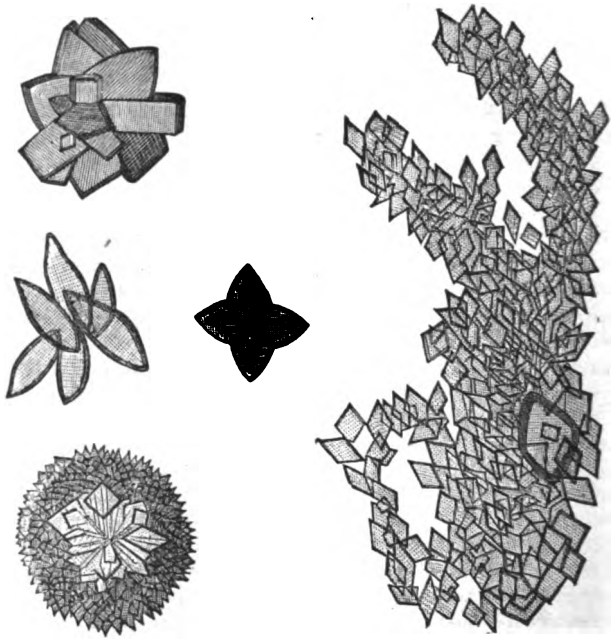


Fig. 86. — Acide urique.

2° Chimiques. — L'acide urique se décompose quand on le chauffe, sans fondre et sans se volatiliser, même partiellement. Les produits de la décomposition sont de l'urée, de l'acide cyanique, du carbonate d'ammonium, de l'acide cyanhydrique et du charbon.

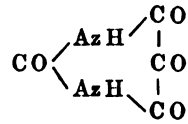
Sous l'influence des réactifs, l'acide urique donne un grand nombre de dérivés qui sont des uréides. Ainsi, par exemple, lorsqu'on fait bouillir l'acide urique avec du peroxyde de plomb, il se forme de l'allantoïne. (V. § 307, p. 655.) Quand on ajoute de l'acide urique à de l'acide

Digitized by Google

azotique concentré et froid, celui-là se dissout avec effervescence et se dédouble en *alloxane* et en urée.

$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^3}_{\text{Acide urique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{CO\,Az^2H^4}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}}$$

L'*alloxane* est une urée composée dans laquelle entre le radical diatomique de l'acide mésoxalique. (V. § 261, p. 558.) Sa formule rationnelle est :



L'alloxane a été signalée une fois dans l'économie par Liebig, dans un cas de catarrhe intestinal. Elle colore l'épiderme en rose.

L'ozone agit sur l'acide urique en solution aqueuse et le transforme en allantoïne, anhydride carbonique et urée. Dans une dissolution alcaline d'acide urique, l'ozone détermine la formation d'urée, d'ammoniaque, d'acide oxalique et d'anhydride carbonique.

L'acide urique se comporte comme un acide bibasique. Il donne des sels acides et des sels neutres. Les sels neutres de potassium et de sodium sont plus solubles dans l'eau que l'acide urique. L'urate de lithium est le plus soluble des urates neutres. Les urates acides de potassium et de sodium sont moins solubles que les urates neutres correspondants. Ils se forment lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride carbonique dans la dissolution d'un urate neutre. L'ammoniaque ne dissout pas l'acide urique.

L'acide urique se dissout dans les solutions de certains sels neutres, notamment dans le phosphate de sodium, en enlevant à ces sels une partie de leur métal et donnant naissance à un urate et à un sel acide.

L'*urate acide d'ammonium* se rencontre souvent dans les sédiments de l'urine, surtout de l'urine alcaline. Il est alors mélangé avec les phosphates terreux. Il est parfois en cristaux difficiles à caractériser ; souvent il est en masses sphé-

Digitized by Google

riques surmontées d'aiguilles cristallines; enfin, lorsqu'il se dessèche, il cristallise en longues aiguilles qui émergent d'un centre commun. (V. *fig.* 87.) (Robin et Verdeil.) L'urate acide d'ammonium se dissout dans environ 16 p. 100 d'eau froide.

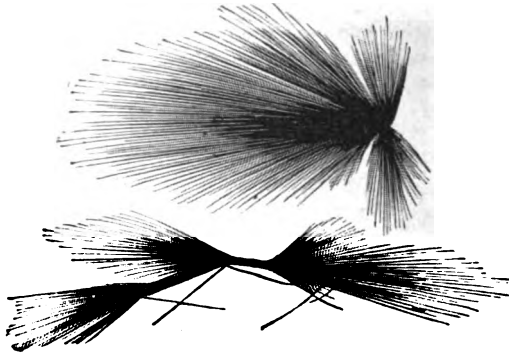


Fig. 87. — Urate acide d'ammonium.

L'*urate acide de sodium* constitue la majeure partie des dépôts rougeâtres de l'urine. Il apparaît ordinairement au microscope sous forme de grains amorphes irréguliers. Quelquefois il est en cristaux prismatiques réunis en étoile. Ces formes sont assez analogues aux formes cristallines de la leucine. (*Fig.* 88.)

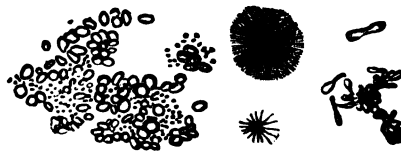


Fig. 88. — Urate acide de sodium.

L'*urate acide de potassium* est, sous tous les rapports, analogue à l'urate acide de sodium.

L'*urate de calcium* se trouve souvent, sous forme de dépôt, dans les articulations et dans le parenchyme des cartilages chez les goutteux. On voit, au microscope, des groupes étoilés de cristaux disséminés dans le cartilage. Ces formes sont très-caractéristiques. (V. *fig.* 89.)

d. Recherche et caractères. — Pour rechercher l'acide

Digitized by Google

urique dans une urine, on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique. Au bout de 24 heures, les cristaux d'acide urique se sont déposés sur les parois et au fond du vase, et peuvent être caractérisés.

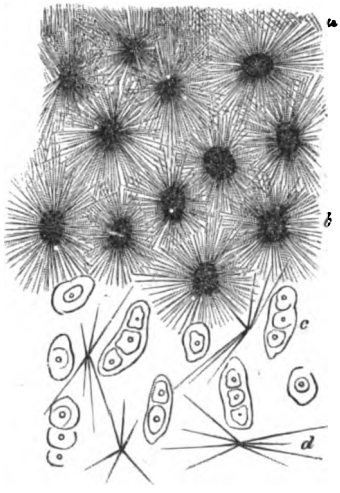


Fig. 89. — Urate de calcium [1].

Quand l'urine est albumineuse, il faut préalablement se débarrasser de l'albumine.

Il faut aussi examiner les dépôts naturels qui se forment dans l'urine. Celle-ci laisse, en effet, déposer son acide urique lorsqu'elle subit la fermentation acide. Dans les urines diabétiques surtout, l'acide urique se dépose souvent peu de temps après la miction.

On caractérise l'acide urique :

1° *Par l'examen microscopique de ses cristaux;*

2° *En traitant, dans une capsule de porcelaine, un peu d'acide urique par quelques gouttes d'acide azotique, chauffant à une douce température jusqu'à siccité. On obtient ainsi un résidu d'abord jaune, puis rouge. En ajoutant une goutte d'ammoniaque, on obtient une magnifique couleur rouge de murexide ou purpurate d'ammonium* $C^8H^6Az^5O^6$ (AzH^4). (Réaction de la murexide.) Quand on remplace l'ammoniaque par la potasse ou la soude, on obtient une teinte bleu violacé. (*Purpurate de potassium ou de sodium*) ;

3° *En ajoutant à une solution alcaline d'acide urique du sulfate de cuivre. Il se forme un précipité blanc d'urate de cuivre. Si l'on chauffe ce dernier avec un excès de sulfate de cuivre, il se sépare de l'oxyde cuivreux rouge, en même temps que l'acide urique s'oxyde ;*

---

[1] *b*. faisceau de cristaux. — *c*, cellules cartilagineuses non infiltrées. — *d*, aiguilles cristallines isolées.

Digitized by Google

4° *L'urate d'ammonium étant peu soluble, les solutions d'acide urique dans la soude caustique sont précipitées lorsqu'on y ajoute du chlorure ammonique.*

e. Physiologie. — L'acide urique doit être regardé comme une substance excrémentitielle provenant de la désassimilation des matières albuminoïdes. Par oxydation progressive, l'acide urique se transforme en allantoïne, acide oxalique, anhydride carbonique et urée. Dans l'organisme, l'élimination de l'acide urique et celle de l'urée sont en sens inverse. Les causes qui déterminent un accroissement de la désassimilation diminuent la production de l'acide urique et augmentent celle de l'urée et inversement.

L'acide urique paraît donc n'être éliminé que partiellement par les urines. Une autre partie de l'acide urique est oxydée dans l'économie. La preuve la plus nette de ce fait est fournie par l'expérience de Frerichs et Wœhler. Ces chimistes ont constaté que l'ingestion d'acide urique n'augmente pas la quantité d'acide urique éliminée, mais détermine une élimination plus grande d'urée. L'acide urique augmente, d'autre part, dans l'urine dans toutes les affections caractérisées par une diminution des oxydations dans l'organisme.

A côté de l'acide urique se trouvent différents composés qui sont en relations étroites avec lui, comme les formules suivantes le font comprendre :

Guanine.....	$C^5H^5Az^5O$
Sarcine.....	$C^4H^4Az^4O$
Xanthine.....	$C^4H^4Az^4O^2$
Acide urique.....	$C^5H^4Az^4O^3$

Tous ces composés donnent de l'urée sous l'influence des agents d'oxydation. De plus, sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'acide urique donne de la xanthine et de la sarcine.

Digitized by Google

§ 331. — Sarcine.

$C^5H^4Az^4O$.

Synonymie : Hypoxanthine.

a. État naturel. — La sarcine a été trouvée jusqu'à présent dans les sucs des muscles, de la rate, du foie, des capsules surrénales. On ne l'a pas trouvée dans le pancréas, où elle est remplacée par la guanine. Enfin, la sarcine existe dans le sang et dans les urines des leucémiques, accompagnée, en général, de xanthine.

b. Extraction. — Nous avons déjà parlé de l'extraction de la sarcine. (V. § 292, p. 616.) On la sépare de la xanthine en traitant le mélange par de l'acide chlorhydrique concentré et ajoutant de l'eau. Le chlorhydrate de xanthine, presque insoluble dans l'eau, se dépose, tandis que le chlorhydrate de sarcine reste dans les eaux mères. On isole la sarcine et la xanthine de leurs chlorhydrates en les décomposant par l'ammoniaque, évaporant à siccité et enlevant, par des lavages à l'eau froide, le chlorure d'ammonium formé.

c. Propriétés. — 1° Physiques. — La sarcine est une poudre blanche formée d'aiguilles microscopiques très-fines. Elle est soluble dans 300 parties d'eau froide, dans 78 parties d'eau bouillante et est presque insoluble dans l'alcool.

2° Chimiques. — Comme le glycocolle et les amines-acides, en général, la sarcine se combine avec les acides et les bases. Elle s'unit également à certains sels. Les solutions alcalines de sarcine sont précipitées par l'anhydride carbonique et par l'acide acétique.

La sarcine ne se décompose qu'au-dessus de 150°.

L'acide azotique concentré transforme la sarcine ou hypoxanthine $C^5H^4Az^4O$ en xanthine $C^5H^4Az^4O^2$.

d. Caractères. Les propriétés suivantes de la xanthine peuvent servir à caractériser ce corps.

1° Lorsqu'on dissout la sarcine dans l'acide chlorhydrique bouillant, on obtient une combinaison $C^5H^4Az^4O, HCl$ soluble dans l'eau. La solution de ce chlorhydrate, traitée par le tétrachlorure de platine, dépose une poudre jaune cristalline $(C^5H^4Az^4O, HCl)^2PtCl^4$.

Digitized by Google

2° La solution de sarcine dans l'eau de baryte étendue précipite en blanc quand on y ajoute une solution saturée à froid de baryte.

3° L'acétate de cuivre précipite la sarcine en gris brunâtre. Les sels de zinc et de mercure la précipitent également.

4° L'azotate d'argent forme avec la sarcine un composé insoluble : $C^8H^4Az^4O.\ AzO^3Ag$. Le précipité est soluble dans l'acide azotique bouillant qui, par le refroidissement, laisse déposer le sel sous forme d'écailles brillantes. Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution ammoniacale de sarcine, on obtient un précipité blanc gélatineux, $C^8H^4Az^4O.\ Ag^2O$.

5° La solution azotique de sarcine, chauffée fortement, laisse un résidu jaune qui prend une teinte rouge en présence des alcalis.

c. Physiologie. — La sarcine doit être envisagée, comme la guanine, la xanthine et l'acide urique, comme un produit de désassimilation des matières albuminoïdes. Par oxydation, la sarcine se transforme en xanthine.

Il est important de noter que l'acide urique, sous l'influence de l'hydrogène naissant, donne de la xanthine et de la sarcine. Mais on n'a pas encore pu transformer, par oxydation, la xanthine en acide urique. Il est toutefois presque certain que cette oxydation a lieu dans l'économie.

§ 332. — Xanthine.

$C^5H^4Az^4O^2$.

a. État naturel. — La xanthine se rencontre dans certains calculs vésicaux très-rares. Elle se trouve, en petite quantité [1] dans l'urine normale de l'homme. Le foie, la rate, le pancréas, le thymus, les muscles, le cerveau en renferment également. Elle est presque toujours accompagnée de sarcine ou de guanine.

b. Extraction ; préparation. — Nous avons vu (V. § 292, p. 616) comment on extrait la xanthine des muscles, et (V. § 331, p. 689) comment on la sépare de la sarcine.

---

[1] 300 kilogrammes d'urine ne donnent guère qu'un gramme de xanthine

Digitized by Google

On prépare la xanthine, en plus grande quantité, en faisant agir l'acide azoteux sur la guanine.

c. Propriétés. 1° Physiques. — La xanthine est une poudre blanche qui prend l'éclat cireux après frottement. Elle est presque complétement insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther ne la dissolvent pas.

2° Chimiques. — Comme la sarcine, la xanthine se dissout dans les solutions alcalines, même dans l'ammoniaque et dans les acides étendus.

Elle se décompose lorsqu'on la chauffe au-dessus de 150°.

d. Caractères. — La xanthine ressemble singulièrement à la sarcine.

1° Nous avons déjà indiqué que le chlorhydrate de xanthine est moins soluble que le chlorhydrate de sarcine, ce qui permet de séparer les deux composés.

2° L'azotate d'argent donne, dans une solution azotique de xanthine, un précipité qui se dissout lorsqu'on chauffe et qui reparaît par le refroidissement. Le précipité a pour composition $C^8H^4Az^4O^2.AgAzO^3$. Dans une solution ammoniacale de xanthine, l'azotate d'argent donne un précipité gélatineux $C^8H^4Az^4O^2.Ag^2O$.

3° Le sublimé corrosif précipite la solution aqueuse de xanthine; celle-ci n'est précipitée par l'acétate de cuivre qu'à l'ébullition.

4° En évaporant un peu de xanthine avec de l'acide azotique, on obtient un résidu jaune qui ne se colore pas en rouge par l'ammoniaque (car. dist. d'avec l'acide urique), mais qui se colore en rouge après addition d'une solution froide de soude caustique et qui devient pourpre lorsqu'on chauffe.

5° Quand on ajoute à quelques fragments de xanthine un peu de chlorure de chaux mêlé de soude caustique, il se forme autour de la xanthine une zone verte qui passe au brun. (Hoppe-Seyler.)

Lorsqu'on veut démontrer la présence de la xanthine dans un calcul, on s'assure de la solubilité dans l'ammoniaque du corps que l'on suppose être de la xanthine (car. dist. d'avec l'acide urique), et on a recours aux 2°, 4° et 5° réactions.

Digitized by Google

§ 333. — Guanine.

$C^5H^5Az^5O$.

a. État naturel. — La guanine présente avec la xanthine les mêmes relations que le glycocolle avec l'acide glycolique, c'est-à-dire qu'elle dérive de la xanthine par la substitution du groupement AzH^2 à un reste oxhydryle.

$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^2}_{\text{Xanthine.}} - HO + AzH^2 = \underbrace{C^5H^5Az^5O}_{\text{Guanine.}}$$

$$\underbrace{C^2H^4O^3}_{\text{Acide glycolique.}} - HO + AzH^2 = \underbrace{C^2H^5AzO^2}_{\text{Glycocolle.}}$$

La guanine se trouve en quantité variable dans le guano du Pérou. On la rencontre dans le foie et le pancréas de l'homme, en faibles proportions. L'extrait de viande de Liebig en renferme aussi. Enfin, les excréments d'araignée, les muscles et les articulations des porcs malades, les écailles des poissons en contiennent également.

b. Extraction. — On extrait la guanine du guano du Pérou de la manière suivante : on fait bouillir ce produit avec de l'eau de chaux, tant que les liqueurs sont colorées. On reprend le résidu par une solution de soude qui dissout l'acide urique et la guanine. On précipite ces deux corps en neutralisant la soude par l'acide acétique. On reprend le mélange précipité et lavé par de l'acide chlorhydrique bouillant qui dissout la guanine ; enfin, on précipite la guanine de sa solution chlorhydrique par l'ammoniaque.

La guanine est souvent mêlée de xanthine ou de sarcine.

On sépare la guanine de la xanthine à l'aide de l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de xanthine est très-peu soluble, tandis que le chlorhydrate de guanine est facilement soluble dans l'eau. Quant au mélange de sarcine et de guanine, on le traite par l'eau bouillante qui dissout la sarcine.

c. Propriétés. 1° Physiques. — La guanine est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Digitized by Google

2° Chimiques. — Elle se dissout dans les acides et les bases étendus comme la xanthine et la sarcine.

L'acide azoteux transforme la guanine en xanthine. Cette transformation est analogue à celle qu'éprouvent toutes les amines sous l'influence de l'acide azoteux. (V. § 278, p. 590.) Dans cette réaction, il se forme toujours de la xanthine nitrée qui se convertit en xanthine sous l'influence des agents de réduction.

Lorsqu'on fait agir sur la guanine le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium, on obtient de la guanidine et de l'acide parabanique.

$$\underbrace{C^5H^5Az^5O}_{\text{Guanine.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{3O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^3H^2Az^2O^3}_{\text{Acide parabanique.}} + \underbrace{CH^3Az^3}_{\text{Guanidine.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}}$$

L'acide parabanique est de l'oxalyle-urée :

$$CO\begin{cases} AzH - CO \\ AzH - CO \end{cases}$$

Avec le nitrate d'argent, la guanine se comporte comme la xanthine et la sarcine.

Lorsqu'on chauffe la guanine avec de l'acide azotique concentré sur une lame de platine, elle laisse un résidu jaune qui se colore en rouge en présence de la soude caustique. Lorsqu'on chauffe, la masse devient violette.

§ 334. — Cystine.

$C^3H^7AzSO^2$?
$C^3H^8AzSO^2$? (Dewar et Gamgée.)

a. État naturel. — Certains calculs urinaires sont presque entièrement constitués par de la cystine. Mais c'est là un fait rare. On trouve aussi quelquefois la cystine dans les sédiments de l'urine.

b. Préparation. — On retire la cystine des calculs ou des sédiments de l'urine en traitant ceux-ci par de l'ammoniaque qui dissout ce corps. Par évaporation de l'ammoniaque, la cystine se dépose.

Digitized by Google

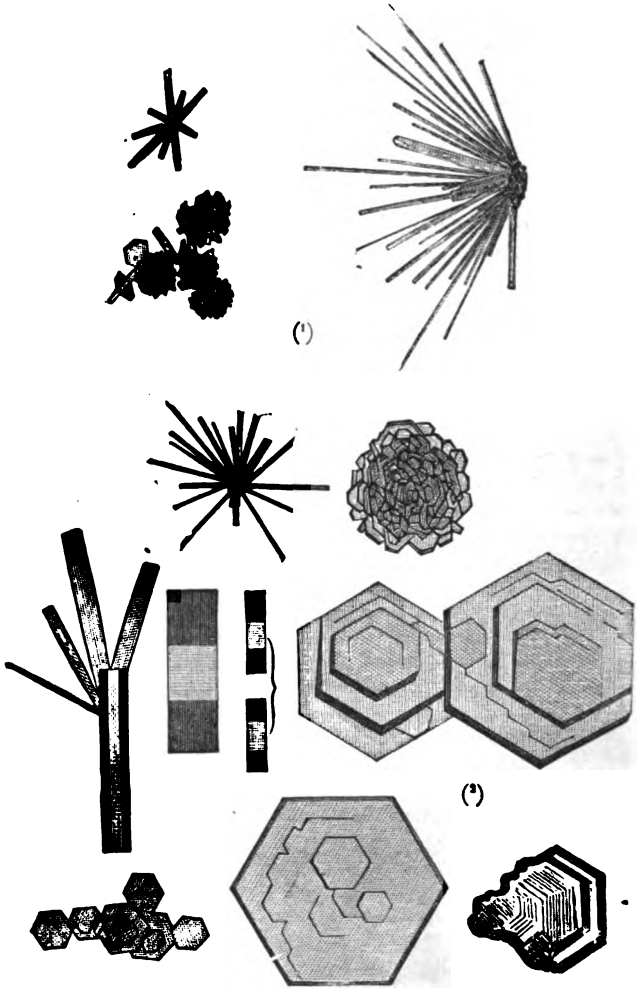


Fig. 90. — Cystine.

(1) Diverses formes obtenues par évaporation d'une dissolution ammoniacale de cystine.

(2) Cristaux lamelleux de la poussière qu'on obtient en grattant les calculs de cystine. (Robin et Verdeil.)

Digitized by Google

c. Propriétés. 1° Physiques. — La cystine est un corps blanc, inodore, insipide. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle cristallise en prismes à six côtés. (V. *fig.* 90.)

2° Chimiques. — Elle se dissout dans les solutions des alcalis fixes, de l'ammoniaque, des carbonates alcalins; le carbonate d'ammonium ne la dissout pas. Les acides minéraux dissolvent également la cystine. L'acide acétique ne la dissout pas; aussi, lorsqu'on veut précipiter la cystine d'une solution alcaline, se sert-on d'acide acétique.

d. Caractères. — 1° Les cristaux de cystine sont faciles à reconnaître au microscope. L'acide urique toutefois cristallise quelquefois aussi en prismes à six pans.

Les deux réactions suivantes sont caractéristiques :

1° *La cystine ne donne pas la réaction de la murexide* (car dist. d'avec l'acide urique).

2° *Lorsqu'on chauffe un peu de cystine dans un tube à essai avec de l'oxyde de plomb dissous dans la potasse caustique, il se forme un précipité noir de sulfure de plomb.*

La cystine renferme, en effet, une forte proportion de soufre. Il faut s'assurer, avant de produire cette réaction, de l'absence de l'albumine, qui se comporterait d'une manière analogue. (V. *Albumine.*)

§ 335. — Acide inosique.

$C^{10}H^{14}Az^{4}O^{11}$.

a. État naturel. — L'acide inosique se trouve, à l'état de sel de potassium, dans la chair du poulet, de l'oie, des poissons. Les extraits préparés avec la viande de bœuf paraissent n'en pas renfermer.

b. Extraction. — Pour extraire ce composé, on opère comme pour l'extraction de la créatine par le procédé de Liebig. (V. § 292, p. 616.) Après s'être débarrassé de la créatine, on traite les eaux mères par de l'alcool, jusqu'à formation d'un trouble laiteux. Après quelques jours de repos, il se dépose des cristaux d'inosate de potassium et de baryum, mélangés de créatine. On dissout ces cristaux dans l'eau bouillante et on ajoute à la solution du chlorure de baryum. Il se forme de l'inosate de baryum qui cristallise par le refroidissement. On purifie l'inosate de baryum

Digitized by Google

par cristallisation et on isole l'acide inosique en précipitant le baryum par l'acide sulfurique.

c. Propriétés. — L'acide inosique est un liquide sirupeux, dont la saveur rappelle celle du bouillon de bœuf. Il est soluble dans l'eau ; sa solution est acide au papier de tournesol. L'alcool précipite l'acide inosique de sa solution aqueuse. Les inosates alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables. L'inosate de baryum est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide. Les inosates sont, en général, insolubles dans l'alcool et l'éther.

§ 336. — Carnine.

$C^7 H^8 Az^4 O^3$.

Weidel a trouvé dans l'extrait de viande de Liebig une substance à laquelle il a donné le nom de *carnine*.

La carnine est en petites masses blanches ; elle est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude. Sa dissolution est neutre. L'alcool et l'éther ne la dissolvent pas.

L'eau de brome décompose une solution chaude de carnine en donnant naissance à du bromhydrate de sarcine.

$$\underbrace{C^7 H^8 Az^4 O^3}_{\text{Carnine.}} + \underbrace{Br^2}_{\text{Brome.}} = \underbrace{C^8 H^4 Az^4 O.\,BrH}_{\text{Bromhydrate de sarcine.}} + \underbrace{CH^3 Br}_{\text{Bromure de méthyle.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}}$$

§ 337. — Hémoglobine.

Synonymie : Hémoglobuline, oxyhémoglobine, hématocristalline, cristaux du sang.

a. État naturel. — Le sang est un liquide tenant en suspension une multitude de globules. Les *globules rouges* ou *hématies*, les plus nombreux, ont la forme d'une lentille biconcave. (V. *fig.* 91.)

L'hémoglobine constitue la majeure partie des globules du sang des vertébrés.

b. Composition. — L'hémoglobine renferme du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène, de l'azote et

Digitized by Google

du fer. Les cristaux d'hémoglobine extraits du sang de chien ont fourni à Hoppe-Seyler les nombres suivants :

C	H	Az	O	S	Fe
53,85	7,32	16,17	21,84	0,39	0,43

L'hémoglobine préparée à l'air, comme il est dit plus loin, renferme toujours de l'oxygène faiblement combiné.

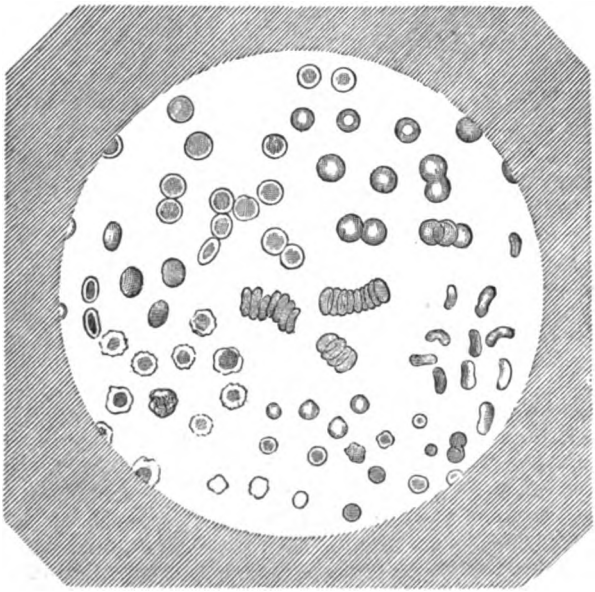


Fig. 91. — Globules sanguins.

On appelle *oxyhémoglobine* cette combinaison d'oxygène et d'hémoglobine. Les mots oxyhémoglobine et hémoglobine ne sont donc pas tout à fait synonymes, quoiqu'on les emploie souvent pour désigner la même substance, l'oxyhémoglobine. C'est l'oxyhémoglobine qui constitue les cristaux du sang (hématocristalline). Elle existe dans les globules du sang artériel. L'hémoglobine non oxygénée est plus so-

Digitized by Google

luble dans l'eau que l'oxyhémoglobine, et, d'après Hoppe-Seyler, il est très-difficile ou même impossible de la faire cristalliser.

c. Extraction. — L'hémoglobine amorphe peut être extraite du sang de tous les vertébrés. Avec le sang du chien, du chat, du hérisson, du cochon d'Inde, etc., on l'obtient cristallisée. Le sang humain se prête mal à la production des cristaux.

Voici comment on opère, d'après Hoppe-Seyler. Au sang défibriné, on ajoute dix fois son volume d'une solution de chlorure de sodium contenant, pour un volume de solution saturée de sel, neuf à dix volumes d'eau. On laisse reposer le mélange, dans un endroit frais, pendant un ou deux jours. Les globules sanguins se déposent. On décante le liquide et on verse le précipité dans un ballon en même temps qu'un peu d'eau; on ajoute un même volume d'éther et on agite vivement On décante l'éther, on filtre rapidement le liquide aqueux et on ajoute, après refroidissement à 0°, le quart de son volume d'alcool également refroidi à 0°. On abandonne le tout dans un mélange réfrigérant à — 5° pendant quelques jours.

Avec le sang de rat, de cochon d'Inde, de chien, le précipité cristallin d'oxyhémoglobine se forme avec tant de rapidité, par agitation des globules avec l'éther, qu'une partie de la substance se dépose déjà sur le filtre. Si ce dépôt présente un aspect cristallin, on le met en digestion avec de l'eau, au bain-marie à 35° environ; on filtre, on refroidit à 0° la liqueur filtrée, on ajoute le quart de son volume d'alcool et on abandonne le mélange. Cette méthode peut être employée pour faire recristalliser les cristaux d'oxyhémoglobine.

d. Propriétés. 1° Physiques. — Les cristaux d'oxyhémoglobine et leurs solutions sont d'un beau rouge. Ils dépassent rarement trois millimètres. Leur forme varie avec le sang des divers animaux. Les cristaux du sang d'homme, de cheval, de hérisson, de chien sont prismatiques; ceux du cochon d'Inde et du rat constituent des tétraèdres. Les cristaux que fournit le sang du dindon sont cubiques.

Les cristaux d'oxyhémoglobine sont solubles dans l'eau; mais leur solubilité varie également avec la nature du sang. L'alcool et l'éther ne dissolvent pas les cristaux d'hémoglobine.

Digitized by Google

Les solutions étendues d'hémoglobine jouissent de propriétés optiques importantes.

On sait que lorsqu'on fait passer un rayon de lumière blanche à travers un prisme, ce rayon se décompose et va former sur un écran une image représentant les diverses couleurs de l'arc-en-ciel. L'image ainsi obtenue porte le nom de *spectre solaire*. Si l'on interpose entre la lumière et le prisme une solution étendue d'oxyhémoglobine, de sang, ou d'autres liquides colorés, on ne voit plus le spectre solaire intact ; à certaines places déterminées du spectre on voit des bandes obscures (*raies d'absorption*). Kirchoff et Bunsen ont décrit, sous le nom de *spectroscope* [1], un appareil commode pour étudier les spectres d'absorption des différentes substances. Pour analyser les spectres d'absorption des substances liquides, on introduit celles-ci dans une petite auge à faces parallèles dont l'écartement est de un centimètre (V. *fig.* 92); cette auge se place entre la source lumineuse et l'appareil.

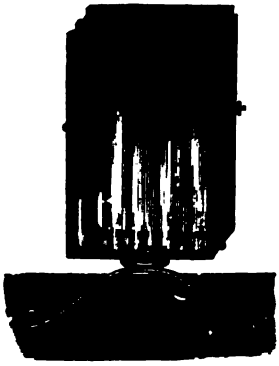


Fig. 92. — Auge à faces parallèles

Lorsqu'on fait passer un faisceau de lumière solaire à travers une solution concentrée de sang oxygéné ou d'oxyhémoglobine, on ne voit plus le spectre intact. Les rayons rouges traversent seuls le milieu coloré ; en ajoutant de l'eau, on voit successivement apparaître dans le spectre les rayons jaunes, verts, bleus et enfin toutes les couleurs. Mais il reste deux bandes d'absorption, même dans des liqueurs très-étendues (1 gramme d'oxyhémoglobine dans 10 litres d'eau). Ces deux bandes sont situées entre les raies C et D du spectre. (V. *fig.* 93.)

Lorsqu'on traite la solution de sang ou d'oxyhémoglobine par un agent réducteur (hydrogène sulfuré, sulfure ammonique, etc.), la couleur rouge artérielle du sang fait place à une teinte plus foncée ; en même temps les deux raies qui constituent le spectre d'absorption de l'oxyhémo-

[1] Voir les ouvrages de physique.

Digitized by Google

globine disparaissent et font place à une bande unique située entre les deux précédentes (V. *fig.* 93, C). Cette bande caractérise l'hémoglobine réduite. Elle porte le nom de *bande de Stockes*.

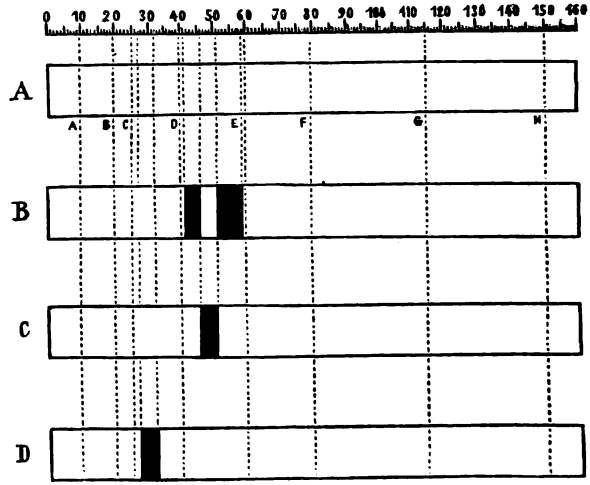


Fig. 93. — Spectres d'absorption de l'oxyhémoglobine, de l'hémoglobine réduite et de l'hématine [1].

L'hémoglobine réduite absorbe de nouveau de l'oxygène lorsqu'on l'agite au contact de l'air. L'oxyhémoglobine se reforme ainsi et les deux bandes obscures situées entre D et E reparaissent.

2° Chimiques. — Nous avons vu que l'hémoglobine donne avec l'oxygène une véritable combinaison à laquelle on donne le nom d'oxyhémoglobine. D'autres gaz se combinent de même avec l'hémoglobine et donnent ainsi des composés analogues à l'oxyhémoglobine. On connaît, par exemple, l'hémoglobine oxycarbonée (V. § 78, p. 221), l'hémoglobine bioxyazotée (V. § 43, p. 146), etc.

L'oxyhémoglobine bien desséchée peut être portée à 100° sans se décomposer. Les solutions d'oxyhémoglobine

[1] B. Spectre de l'oxyhémoglobine. C. Spectre de l'hémoglobine réduite. D. Spectre de l'hématine en solution acide.

Digitized by Google

s'altèrent au contraire rapidement sous l'influence de la chaleur. Il se forme de l'albumine coagulée et de l'hématine.

Les alcalis et les acides décomposent également l'oxyhémoglobine en une matière albuminoïde (*globuline* de Berzélius) et en hématine.

Le carbonate de potassium en poudre précipite l'oxyhémoglobine de ses solutions, sans l'altérer. L'ammoniaque caustique ne décompose que très-lentement l'hémoglobine.

Dans la décomposition de l'oxyhémoglobine en hématine et en substances albuminoïdes, il se produit en outre de faibles proportions d'autres composés (acides formique, butyrique, etc.). On a aussi signalé dans le dédoublement de l'oxyhémoglobine la formation d'un composé intermédiaire, mal défini, la *méthémoglobine*.

De même que l'oxyhémoglobine se dédouble sous l'influence des bases et des acides en hématine et en composés albuminoïdes, de même l'hémoglobine, en présence des mêmes réactifs, donne des composés albuminoïdes et de l'*hémochromogène*. L'hémochromogène de Hoppe-Seyler est donc à l'hémoglobine ce que l'hématine est à l'oxyhémoglobine. En présence de faibles quantités d'oxygène, l'hémochromogène passe à l'état d'hématine. L'hémochromogène, en solution alcaline, présente les raies d'absorption de l'hématine réduite.

e. Recherches et caractères. — On a souvent à rechercher la présence de l'hémoglobine dans un liquide. D'autre part, on a fréquemment à constater en médecine légale la présence des taches de sang, et dans ce cas, les propriétés de l'hémoglobine permettent également de se prononcer.

On se base, pour isoler l'hémoglobine des autres matières colorantes, sur la non-précipitation de ce corps par l'acétate basique de plomb seul ou additionné d'ammoniaque. On précipite les matières colorantes étrangères par le mélange de sous-acétate de plomb et d'ammoniaque, à la température de la glace fondante.

Lorsqu'on a à examiner des taches de sang, on fait macérer les parties tachées dans un peu d'eau. On obtient ainsi un liquide rougeâtre.

La présence de l'hémoglobine peut être reconnue de la manière suivante :

1° *On examine le liquide rouge au spectroscope. On observe les deux bandes d'absorption. Le liquide traité par les agents réducteurs donne la bande d'absorption de Stockes.*

Digitized by Google

2° *Le liquide rougeâtre est inattaquable par l'ammoniaque et fournit un coagulum brun lorsqu'on le porte à l'ébullition.* (Décomposition de l'hémoglobine.) *Le coagulum renferme du fer.* On s'en assure en incinérant ce coagulum, reprenant les cendres par un peu d'acide chlorhydrique et caractérisant le fer dans la solution ainsi obtenue.

3° *On évapore une portion du liquide dans le vide sec, on y ajoute un peu de chlorure de sodium, puis quelques gouttes d'acide acétique. On porte le tout à l'ébullition et on fait évaporer l'excès d'acide dans une étuve à 100°. On examine le résidu au microscope et on constate la présence de cristaux d'hémine facilement reconnaissables.* (V. *fig.* 94.)

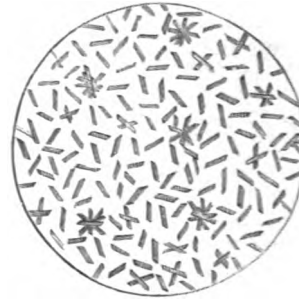


Fig. 94. — Cristaux d'hémine.

L'*hémine* n'est autre chose que du chlorhydrate d'hématine. La composition de ce corps est représentée par la formule $C^{68}H^{70}Az^{8}Fe^{2}O^{10} + 2HCl$. L'hémine est insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique. Aussi ce composé se forme-t-il toutes les fois qu'on fait bouillir quelques gouttes de sang avec de l'acide acétique cristallisable. Dans ce cas, en effet, l'oxyhémoglobine est dédoublée en hématine et en matières albuminoïdes. L'hématine mise en liberté se trouve en présence du chlorure de sodium du sang et d'acide acétique. Une double décomposition se fait entre ces substances, par suite de laquelle de l'acétate de sodium et de l'acide chlorhydrique prennent naissance. Enfin, l'acide chlorhydrique se combine avec l'hématine, et la combinaison insoluble dans l'excès d'acide acétique se précipite en cristaux microscopiques, sous forme de tables rhomboïdales, à angles aigus.

4° Lorsque le liquide rouge provient de taches de sang, on l'examine au microscope pour y découvrir les globules sanguins avec leur aspect caractéristique.

f. Physiologie. — L'oxyhémoglobine se trouve dans les globules du sang artériel. Le sang veineux renferme à la fois de l'oxyhémoglobine et de l'hémoglobine réduite. (V.

Digitized by Google

§ 337, p. 700.) Le globule est formé d'une trame (*stroma*) qui est imprégnée d'hémoglobine.

On ne sait rien de précis sur l'origine de l'hémoglobine.

Quant à l'élimination de ce composé, on possède quelques faits qui rendent probable sa transformation en d'autres pigments, notamment en matières colorantes de la bile. En effet, les acides biliaires jouissent de la propriété de dissoudre les globules sanguins ; les pigments biliaires se forment dans le foie, où le sang est animé d'un mouvement très-lent ; les causes qui déterminent la destruction de l'hémoglobine du sang font apparaître les pigments biliaires dans la bile ; enfin, on rencontre quelquefois dans les anciens foyers hémorrhagiques une matière cristalline rouge (V. *fig.* 95), à laquelle on a donné le nom d'*hématoïdine,* et qui paraît n'être que de la bilirubine (matière colorante de la bile).

Fig. 95.
Hématoïdine.

§ 338. — Hématine.

$C^{68} H^{70} Az^{8} Fe^{2} O^{10}$.

a. État naturel. — L'hématine est un des produits de dédoublement de l'oxyhémoglobine. On la trouve dans l'organisme, dans les épanchements sanguins anciens et dans le tube digestif, où elle se forme par l'action de l'acide chlorhydrique du suc gastrique sur la matière colorante du sang que renferment les aliments.

b. Préparation. — De nombreux procédés ont été indiqués pour la préparation de l'hématine. L'un d'eux consiste à agiter du sang défibriné avec de l'éther additionné d'acide acétique concentré, qui décompose l'oxyhémoglobine. On décante et on filtre la liqueur éthérée. On laisse reposer, l'hématine se dépose. On la lave à l'alcool, à l'éther et à l'eau.

c. Propriétés. — L'hématine a une couleur noire bleuâtre, à éclat métallique. Sa forme cristalline est mal déterminée. Elle peut être chauffée à 180° sans se décomposer. L'eau, l'alcool, l'éther ne la dissolvent pas. Elle est un peu soluble dans l'acide acétique cristallisable. L'hématine se combine avec les bases et avec les acides. Les solutions alcalines (aqueuses ou alcooliques) sont dichroïques. Elles

Digitized by Google

sont rouges en couches épaisses, et vertes en couches minces. Les solutions acides sont toujours brunes, quelle que soit l'épaisseur de la couche.

Les solutions acides d'hématine présentent une bande d'absorption située entre C et D, mais plus près de C. (V. *fig.* 93.) Lorsqu'on traite l'hématine par les agents réducteurs, elle donne une bande d'absorption qui occupe presque toute l'étendue du jaune et une raie plus étroite placée dans le vert.

Chauffée fortement, l'hématine laisse un résidu d'oxyde de fer.

§ 339. — Matières colorantes de la bile.

a. État naturel. — On admet l'existence de cinq pigments dans la bile : la *bilirubine*, la *biliverdine*, la *bilifuscine*, la *biliprasine* et la *bilihumine*.

On trouve encore ces pigments, mais déjà partiellement altérés, dans l'intestin, les fèces.

Dans l'ictère, les matières colorantes de la bile passent dans le sang et, par suite, dans les urines, le lait, la sueur, la salive, etc. La bile doit sa couleur verte à la biliverdine et non à la biliprasine qui, en solution alcaline, est brune.

b. Extraction. — Ces matières colorantes ont été extraites des calculs biliaires, dans lesquels elles se rencontrent (à l'exception de la biliverdine) le plus souvent à l'état de combinaison calcaire. Pour cela, on pulvérise les calculs et on les épuise par l'éther, qui dissout la cholestérine, par l'eau et enfin par l'acide chlorhydrique étendu, qui s'empare du calcium. Le résidu bien lavé est épuisé par le chloroforme, qui dissout la bilirubine et la bilifuscine. La partie insoluble est reprise par l'alcool, qui dissout la biliprasine. Il reste de la bilihumine insoluble dans tous ces dissolvants. Quant au mélange de bilirubine et de bilifuscine en solution chloroformique, on l'évapore et on traite le résidu par l'alcool, qui dissout la bilifuscine et laisse la bilirubine, très peu soluble dans ce dissolvant.

c. Propriétés. — 1° *Bilirubine* (anciennes dénominations : cholépyrrhine et biliphéine) $C^{16}H^{18}Az^2O^3$. La bilirubine est une poudre amorphe rouge orangé. On l'obtient aussi en cristaux d'un rouge foncé. Elle est insoluble dans l'eau.

Digitized by Google

peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans le chloroforme, surtout à chaud. Sa solution est jaune ou rouge orangé.

La bilirubine se combine avec les bases. Les combinaisons de bilirubine avec les alcalis sont solubles dans l'eau, insolubles dans le chloroforme.

On peut donc précipiter par la potasse une solution de bilirubine dans le chloroforme. La solution ammoniacale de bilirubine est précipitée en brun par le chlorure de calcium. La composition du précipité est exprimée par la formule : $(C^{16}H^{17}Az^2O^3)\ ^2Ca$.

Exposée à l'air en couche mince, ou sous l'influence des agents d'oxydation, la bilirubine passe au vert en se transformant en biliverdine.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant ou des agents réducteurs (amalgame de sodium et eau, chlorure stanneux) la bilirubine donne naissance à de l'*hydrobilirubine,* qui est la matière colorante de l'urine.

2° *Biliverdine* $C^{16}H^{18}Az^2O^4$ (Maly) $C^{16}H^{20}Az^2O^5$ (Stœdeler). — La biliverdine se trouve sur les bords du placenta du chien et dans la bile de beaucoup d'animaux. Elle n'existe pas dans les calculs biliaires.

On l'obtient en abandonnant, au contact de l'air, une solution alcaline de bilirubine. Celle-ci ne tarde pas à devenir verte. On précipite alors par l'acide chlorhydrique le pigment biliaire en solution alcaline, on lave le précipité à l'eau et on le dissout dans l'alcool. Dans la formule de Stœdeler, la bilirubine fixerait de l'eau en même temps que de l'oxygène.

$$C^{16}H^{18}Az^2O^3 + H^2O + O = C^{16}H^{20}Az^2O^5 \quad \text{(Stœdeler.)}$$

$$\underbrace{C^{16}H^{18}Az^2O^3}_{\text{Bilirubine.}} + \underbrace{}_{\text{Eau.}} \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^{16}H^{18}Az^2O^4}_{\text{Biliverdine.}} \quad \text{(Maly.)}$$

La biliverdine est une substance amorphe, verte, insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, soluble dans l'alcool. Les solutions alcalines étendues la dissolvent ; les acides la précipitent de ces solutions.

Sous l'influence de l'anhydride sulfureux, la biliverdine en solution alcaline passe au jaune (bilirubine ?).

L'hydrogène naissant transforme la biliverdine en hydrobilirubine. (V. p 707.)

Digitized by Google

3° *Bilifuscine* $C^{16}H^{20}Az^2O^4$. — La bilifuscine diffère de la bilirubine par les éléments de l'eau. Elle constitue une poudre brune, presque noire, insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme ; soluble dans l'alcool. Les alcalis étendus la dissolvent également en se colorant en brun ; les acides la précipitent de cette dissolution. La solution ammoniacale de bilifuscine est précipitée en brun par le chlorure de calcium.

4° *Biliprasine* $C^{16}H^{22}Az^2O^6$. — La biliprasine est amorphe, noire (noir verdâtre en poudre), insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, soluble dans l'alcool, qu'elle colore en vert. Elle se distingue de la biliverdine en ce que sa solution devient brune par l'ammoniaque et les alcalis, et de la bilifuscine en ce que la solution brune redevient verte sous l'influence des acides.

5° *Bilihumine* (1). — La bilihumine est insoluble dans tous les dissolvants des autres pigments biliaires. Elle constitue le dernier terme de la décomposition à l'air des matières colorantes de la bile en solution alcaline.

d. Caractères. — On a souvent à rechercher les pigments biliaires, notamment dans les urines ictériques. On les reconnaît à l'aide de la réaction de Gmelin : *Dans un verre à réactif, on verse une certaine quantité d'acide azotique, chargé d'un peu de vapeurs rutilantes, et par-dessus, avec précaution, de manière à obtenir une surface de séparation nette, le liquide à essayer. On abandonne les solutions au repos. Si le liquide renferme des pigments biliaires, on observe, à partir de la surface de séparation, des couches colorées en vert, bleu, violet, rouge, jaune, en allant de haut en bas.*

La teinte bleue seule se produit avec les urines chargées d'indican. Le vert et surtout la succession des teintes de haut en bas sont caractéristiques des pigments biliaires.

Lorsque les quantités de pigments biliaires sont très-faibles dans une urine, on agite successivement avec du chloroforme de grandes quantités d'urine. La bilirubine se dissout dans le chloroforme. On recouvre le chloroforme ainsi chargé de bilirubine d'acide azotique, et on observe les teintes.

Si l'urine renferme en même temps de l'hémoglobine, on

(1) Les composés *humiques*, *ulmiques* et *géiques* sont des matières brunes provenant de la décomposition et de la combustion lente des substances organiques et qu'on trouve dans l'humus.

Digitized by Google

précipite les pigments biliaires par l'acétate de plomb, on décompose le précipité plombique par du carbonate de sodium, on filtre et on recherche les matières colorantes de la bile dans le liquide filtré.

e. **Physiologie.** 1° Origine. — Nous avons déjà dit (V. § 338, p. 703) qu'il est probable que les pigments biliaires proviennent de la matière colorante du sang, quoiqu'on n'ait pas encore pu les préparer artificiellement par ce moyen. La présence des matières colorantes de la bile dans le placenta, où le sang est stagnant comme dans le foie, et où les globules rouges paraissent aussi se détruire, est une preuve nouvelle à l'appui de cette hypothèse. Enfin, nous verrons plus loin que les pigments biliaires se transforment dans l'organisme en urobiline. Hoppe-Seyler a pu transformer l'hématine en urobiline par l'action des agents réducteurs. L'urobiline est donc un produit de réduction de l'hématine comme des pigments biliaires, qui seraient les intermédiaires entre l'hématine et l'urobiline.

2° État. — Les pigments biliaires sont en solution dans la bile.

3° Élimination. — Les pigments biliaires peuvent être transformés artificiellement, sous l'influence de l'hydrogène naissant, en *hydrobilirubine* (Maly). L'hydrobilirubine est identique avec l'*urobiline*, matière colorante de l'urine. Cette transformation a lieu normalement dans l'intestin. Nous avons déjà cité plusieurs réductions qui ont lieu dans l'intestin. L'urobiline formée est partiellement résorbée, passe dans le sang, dans le sérum duquel on peut la reconnaître par l'analyse spectrale (Maly), et de là dans les urines.

Sous les noms de *bilicyanine*, de *choléverdine* et de *cholétéline*, on a décrit le dernier produit d'oxydation de la biliverdine et de la bilirubine sous l'influence de l'acide azotique. Récemment on a pu transformer la cholétéline en urobiline et inversement.

La *stercobiline* de Masius et Vanlair, matière colorante extraite des excréments, paraît identique à l'urobiline.

§ 340. — Matières colorantes de l'urine.

On a décrit plusieurs matières colorantes extraites de l'urine ou des dépôts urinaires.

Digitized by Google

Nous citerons l'*acide rosique* de Prout, la *purpurine* de Golding Bird, l'*uroérythrine* de Heller, l'*uromélanine*, la *paramélanine*, l'*urochrome* de Tudichum, etc. Ces composés sont mal définis. Plusieurs d'entre eux paraissent n'être que de l'urobiline ou des produits de décomposition de ce corps.

L'*urobiline* ou *hydrobilirubine* $C^{32}H^{40}Az^4O^7$, dont il a été plusieurs fois question dans les paragraphes précédents, a été extraite de l'urine par Jaffe, en précipitant l'urine par le sous-acétate de plomb et décomposant le précipité par de l'acide sulfurique mélangé d'alcool.

C'est une substance amorphe, d'un rouge-brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

La solution chloroformique de l'urobiline présente une fluorescence verte très-marquée. Cette matière colorante est très-soluble dans les alcalis étendus. Les solutions acides présentent une raie d'absorption située entre b et F.

D'après Hoppe-Seyler, l'urobiline se forme par oxydation pendant la préparation. Elle n'existe pas dans l'urine où se trouve une autre matière précipitable par le sous-acétate de plomb et susceptible de donner de l'urobiline par oxydation à l'air.

Nous avons déjà indiqué la présence de l'indigotine dans certaines urines. (V. § 785, p. 599.)

§ 341. — Matières pigmentaires diverses.

Lutéine. Nom donné à la matière colorante du jaune d'œuf. Celle-ci paraît être identique avec la matière colorante des corps jaunes.

Pyocyanine. Dans certains cas, le pus des plaies anciennes se colore en bleu. Fordos a extrait d'un semblable pus un principe colorant auquel il a donné le nom de pyocyanine. Cette substance se décompose lentement et se transforme en *pyoxanthose* (1).

Mélanine. La mélanine est la matière pigmentaire noire de la choroïde, des poils, etc. Elle est amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus. On attribue l'origine de ces pigments à l'hémoglobine. La méla-

(1) *Comptes rendus*, LVI, p. 1128.

Digitized by Google

nine est un composé mal défini. Il est même probable qu'on désigne sous ce nom plusieurs substances différentes.

SUBSTANCES ALBUMINOÏDES OU MATIÈRES PROTÉIQUES.

§ 342. — Substances albuminoïdes en général.

a. État naturel. — On rencontre dans les végétaux, en faibles proportions, et dans l'économie animale, en fortes proportions, des corps qui se rapprochent par leurs propriétés de l'albumine du blanc d'œuf et auxquels on a, par suite, donné le nom de *substances albuminoïdes*. Chez l'homme et les animaux, ces substances constituent la majeure partie des tissus et des liquides de l'économie. Quelques liquides pourtant ne renferment pas de matières albuminoïdes à l'état normal (urines, larmes, bile).

b. Composition ; nature. — La constitution des matières albuminoïdes n'est pas encore connue. Celles-ci renferment de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du carbone et du soufre dans des proportions qui varient un peu, suivant la substance analysée. Les limites dans lesquelles cette variation a lieu sont représentées par les nombres suivants :

C	51,5	à	54,5	p. 100.
H	6,9	à	7,3	—
Az	15,2	à	17,0	—
O	20,9	à	23,5	—
S	0,3	à	2,0	—

Lieberkühn a assigné à l'albumine du blanc d'œuf la formule : $C^{72}H^{112}Az^{18}SO^{22}$ qui ne doit pas être considérée comme définitivement établie.

Schützenberger croit pouvoir conclure des nombreuses et remarquables recherches qu'il a faites sur l'albumine et sur ses produits de dédoublement que ce corps est une *uréide* complexe qui contient les éléments de la taurine et de l'oxamide (en petites proportions) ; abstraction faite de ces

Digitized by Google

parties constitutives, le reste de la molécule se dédouble par hydratation complète en tyrosine, amines-acides de la série $C^n H^{2n-1} O^2 . Az H^2$, depuis $n = 7$ jusqu'à $n = 4$, et en une ou deux amines-acides plus oxygénées dont la plus importante se rapproche, par sa composition, de l'acide aspartique. La molécule de l'albumine contient en outre une petite proportion d'une amide cellulosique. Ces divers produits représentent, à très-peu de chose près, seuls les dérivés formés par hydratation aux dépens de l'albumine.

Un grand nombre de matières albuminoïdes ne présentent que des différences de composition et de propriétés très-faibles, de telle sorte qu'il paraît difficile d'en faire des composés distincts. Ainsi la globuline du cristallin et l'albumine, la caséine du lait et les albuminates alcalins paraissent être respectivement des composés identiques.

Gerhardt admet même qu'il n'existe qu'un seul principe albuminoïde, acide faible, qui constituerait l'albumine, la caséine, la fibrine, suivant qu'il serait ou non combiné à des alcalis ou uni à des sels minéraux.

c. Propriétés. 1° Physiques. — Les matières albuminoïdes sont des composés solides, généralement amorphes. Quelques-unes d'entre elles ont pourtant été obtenues cristallisées. L'oxyhémoglobine, dont nous n'avons pas séparé l'étude de celle des autres matières colorantes, est en réalité une matière albuminoïde ou plutôt un composé plus complexe encore, puisqu'elle donne naissance, en se dédoublant, à des matières albuminoïdes et à d'autres produits. On a vu (V. § 337, p. 698) que l'oxyhémoglobine peut être obtenue à l'état cristallisé. On a aussi signalé l'existence de caséine cristallisée dans la noix de para, de cristaux cubiques de protéine dans la partie corticale des tubercules de pommes de terre, etc. Les matières albuminoïdes sont inodores et insipides. Elles sont insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans un excès d'acide acétique, tantôt solubles, tantôt insolubles dans l'eau. Leur solubilité dans l'eau résulte souvent de la présence d'alcalis ou de sels minéraux. Elles dévient à gauche le plan de la lumière polarisée.

2° Chimiques. — Lorsqu'on abandonne les matières albuminoïdes à l'air humide, elles se putréfient rapidement.

Sous l'influence de la chaleur, les matières albuminoïdes fondent, se gonflent et dégagent une odeur de corne brûlée. Les produits volatils formés sont de l'eau, de l'anhydride carbonique, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque, di-

Digitized by Google

verses amines, des carbures d'hydrogène et il reste un charbon volumineux.

Lorsqu'on les fait bouillir avec des bases ou des acides, on les décompose. Des amines-acides (leucine, glycocolle, tyrosine, acides aspartique et glutamique) prennent naissance.

Sous l'influence des agents d'oxydation (dichromate de potassium et acide sulfurique) les matières albuminoïdes fournissent à la distillation des acides gras volatils. En oxydant avec ménagement les matières albuminoïdes avec le permanganate de potassium, on obtient de petites quantités d'acide benzoïque et d'urée (Béchamp).

Le suc gastrique transforme les matières albuminoïdes en peptones.

d. Caractères. — 1° *Les matières albuminoïdes se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré. Sous l'influence de la chaleur, la solution se colore en bleu ; la coloration passe ensuite au violet et au brun.*

2° *L'acide azotique les colore en jaune* (*acide xanthoprotéique*) ; *sous l'influence de l'ammoniaque, la teinte passe à l'orangé.*

3° *Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution d'une matière albuminoïde dans l'acide acétique, la liqueur prend une teinte violette. Le liquide présente alors une bande d'absorption entre* b *et* F (Adamkiewicz). Ce spectre se rapproche de celui de l'urobiline.

4° *Les matières albuminoïdes se dissolvent plus ou moins facilement dans les alcalis. Lorsqu'on fait bouillir ces dissolutions, il se dégage de l'ammoniaque et il reste en dissolution un sulfure alcalin.* On reconnaît la présence du sulfure alcalin à l'aide d'un sel de plomb qui se colore en noir (sulfure de plomb).

5° *Lorsqu'on fait bouillir avec du sulfate de cuivre la solution potassique des matières albuminoïdes, on obtient une coloration violette.* (Réaction de Piotrowski.)

6° *Les acides minéraux concentrés* (*acides chlorhydrique, azotique, etc.*) *précipitent les matières albuminoïdes en solution.* Les acides acétique, lactique, et, parmi les acides minéraux, l'acide phosphorique normal, ne précipitent pas les solutions d'albumine.

7° *La solution acétique des matières albuminoïdes est précipitée par le ferrocyanure de potassium.*

8° *La plupart des sels métalliques précipitent les matières*

Digitized by Google

albuminoïdes de leurs solutions. Le précipité est souvent soluble dans les chlorures alcalins, presque toujours dans les liqueurs alcalines ou dans un excès d'albumine.

9° *Le tannin et l'alcool les précipitent également.* Lorsque les solutions sont alcalines, le précipité est un peu soluble même dans l'alcool chaud.

10° *L'azotate acide de mercure les colore en rouge vers 70°.* (Réactif de Millon.)

e. Recherche. — Lorsqu'il s'agit de rechercher la présence d'une matière albuminoïde dans un liquide, on a recours à plusieurs des réactions indiquées ci-dessus, de manière à obtenir dans les cas douteux des résultats qui se complètent.

Pour constater la présence de l'albumine dans une urine, *on en fait bouillir une partie et on ajoute après l'ébullition quelques gouttes d'acide azotique. La production d'un précipité persistant après l'addition d'acide azotique indique la présence d'une matière albuminoïde.* Lorsque l'urine est acide, la précipitation de l'albumine a lieu par la simple ébullition. Mais, dans ce cas aussi, l'urine peut perdre de l'anhydride carbonique par l'ébullition et laisser déposer les phosphates et carbonates calcaires en solution dans l'excès d'anhydride carbonique. Le trouble produit disparaît alors sous l'influence de l'acide azotique. Les urines alcalines peuvent ne pas être précipitées par la chaleur, quoique renfermant de l'albumine. Dans ce cas, l'addition d'acide azotique détermine la précipitation de l'albumine.

Digitized by Google

Schützenberger a classé les matières albuminoïdes dans l'ordre suivant :

- **Solubles dans l'eau**
  - **Coagulables par la chaleur**
    - **Seule**
      - ***Albumine et sérine.*** **Ne précipitent ni par l'acide acétique, ni par l'acide phosphorique normal.**
      - ***Vitelline.*** **N'est probablement qu'un mélange d'albumine et de caséine.**
      - ***Globuline.*** **Insoluble dans le sérum. Produit de dédoublement de l'hématocristalline.**
      - ***Hématocristalline.*** **Cristallise en prismes, tétraèdres, rhomboèdres.**
      - ***Hydropisine*** **Insoluble dans une eau chargée de sulfate de magnésium. Ne se colore pas en rouge par l'eau de chlore.**
      - ***Pancréatine.*** **Insoluble dans une eau chargée de sulfate de magnésium. Se colore en rouge par l'eau de chlore.**
    - **Avec le concours de l'acide acétique**
      - ***Paralbumine.*** **Se coagule en flocons.**
      - ***Métalbumine.*** **Donne un trouble peu abondant.**
  - **Non coagulables par la chaleur**
    - *Caséine du lait.* Identique avec les albuminates alcalins, se coagule par la présure de veau; précipite par les acides acétique et phosphorique normal.
    - *Légumine.* Mêmes réactions.
    - *Ferments solubles.* Caractérisés par les réactions chimiques qu'ils provoquent.
    - *Albuminose.* Diffusible, non précipitable par les acides, précipitable par le sublimé corrosif.
    - *Ichthidine.* Mal définie.
- **Insolubles dans l'eau**
  - **Insolubles dans l'eau salpêtrée ou aiguisée de 1/1600 d'acide chlorhydrique**
    - ***Albumine coagulée.***
    - ***Fibrine cuite.***
  - **Soluble dans l'eau salpêtrée** — ***Fibrine du sang.***
  - **Soluble dans l'eau acidulée de 1/1000** — ***Fibrine musculaire; gluten.***

Digitized by Google

§ 343. — Albumine de l'œuf.

Cette matière albuminoïde se trouve dans le blanc de l'œuf des oiseaux, combiné ou mélangé à des alcalis ou à des sels minéraux.

On l'obtient à l'état de pureté en étendant d'eau le blanc d'œuf battu, passant à travers un linge de manière à retenir les débris des membranes qui renfermaient l'albumine, et ajoutant à la liqueur filtrée du sous-acétate de plomb. Il se forme un abondant précipité d'albuminate de plomb qui, bien lavé, est mis en suspension dans l'eau, puis décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. Pour enlever tout le sulfure de plomb, on chauffe à 60° environ, de manière à déterminer un commencement de coagulation. Les premiers flocons qui se forment emprisonnent le sulfure de plomb. On filtre, on évapore à une température inférieure à 40° ; le résidu est de l'albumine pure.

L'albumine, à l'état sec, est une masse amorphe, jaunâtre, transparente. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau. Sa solution se trouble à 60° et se coagule à 75°. L'alcool, les acides minéraux la coagulent. Lorsqu'on agite une solution d'albumine exempte de sels avec de l'éther, l'albumine n'est pas précipitée, mais elle est précipitée dans les solutions salines.

La plupart des sels métalliques précipitent l'albumine. L'albumine se comporte comme un acide faible. Elle se combine avec les bases. Les albuminates sont insolubles à l'exception des albuminates alcalins. Ceux-ci présentent les caractères de la caséine. Ils ne sont plus, en effet, précipités lorsqu'on chauffe leur solution, mais après refroidissement la précipitation a lieu par la neutralisation du liquide.

L'albumine coagulée est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis ; les acides la reprécipitent de cette solution.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 40° environ, l'albumine est transformée en *syntonine*.

L'*albumine du sérum* (sérine de Denis) se trouve en grande quantité dans le sérum du sang, dans la lymphe, les exsudats; c'est cette albumine que l'on rencontre dans les urines à la suite d'affections rénales.

Digitized by Google

On l'obtient pure en opérant comme pour la préparation de l'albumine de l'œuf.

Des différences notables existent entre l'albumine de l'œuf et l'albumine du sérum. Ainsi le pouvoir rotatoire de l'albumine de l'œuf pour la lumière jaune est de 35°,5, tandis que celui de la sérine est de 56°. L'albumine du sérum, contrairement à ce qui arrive pour l'albumine de l'œuf, est précipitée de ses solutions exemptes de sels, après agitation avec de l'éther, et ne l'est pas dans les solutions salines. Enfin, l'albumine de l'œuf injectée dans les veines passe dans l'urine sans altération, tandis qu'il n'en est pas de même pour l'albumine du sérum (Cl. Bernard).

D'autres matières albuminoïdes se rapprochent encore de l'albumine de l'œuf dont elles diffèrent par quelques-unes de leurs propriétés. Ces différences sont résumées dans le tableau de la page 713.

J'ai déjà dit que, d'après plusieurs auteurs, les substances albuminoïdes seraient formées d'une seule et même substance, modifiée suivant les combinaisons qu'elle forme avec les bases ou les sels. Cette opinion est une preuve de la difficulté qu'il y a à caractériser chacune des matières albuminoïdes comme espèce distincte. Des noms différents ont été donnés à un même corps ; des propriétés peu importantes ont fait séparer des composés qui paraissent identiques. Il est donc impossible, dans un traité élémentaire, de s'arrêter longuement sur toutes les matières albuminoïdes décrites. Les types principaux seront seuls étudiés.

Parmi les matières se rapprochant de l'albumine, je citerai : la *vitelline,* qui existe dans le jaune d'œuf; la *myosine* (*fibrine musculaire*), qui se forme dans les muscles lorsque s'établit la rigidité cadavérique. On l'extrait à l'aide d'une solution étendue de chlorure de sodium, qui dissout la myosine ; la *globuline,* qui est la partie constitutive du stroma des globules sanguins. Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte du sang défibriné dans une capsule métallique refroidie au-dessous de 0°, de manière à obtenir une congélation immédiate, et qu'on laisse le sang se dégeler lentement, on obtient un liquide rouge dans lequel nagent des globules décolorés. Par le refroidissement, le globule s'est contracté et a expulsé sa matière colorante, l'hémoglobine, qui s'est dissoute dans le plasma. Cette trame du globule a reçu le nom de *stroma.* Le nom de *globuline* a aussi été

Digitized by Google

donné à la matière albuminoïde qui prend naissance dans le déboublement de l'hémoglobine. (V. § 337, p. 701.)

On nomme également *globuline, paraglobuline,* la substance fibrinoplastique de Schmidt (V. § 347 , p. 719), substance qui existe dans le sérum. Ces deux dernières globulines seraient identiques. La globuline provenant de la décomposition de l'hémoglobine passerait par diffusion du globule dans le sérum. La globuline est précipitée de sa solution par un courant d'anhydride carbonique.

La vitelline, la myosine et la globuline ne se dissolvent dans l'eau que si cette eau tient elle-même du chlorure de sodium en solution.

L'*hydropisine* est la matière albuminoïde du liquide de l'ascite.

La *pancréatine* s'extrait du tissu du pancréas et constitue un ferment soluble sur lequel nous reviendrons.

La *paralbumine* a été trouvée dans les kystes de l'ovaire, et la métalbumine dans une sérosité filante provenant d'une paracentèse.

§ 344. — Caséine.

La caséine existe en solution dans le lait. Elle s'en sépare à l'état solide sous l'influence de divers agents, notamment sous celle de la présure, des acides étendus, de certains sels neutres.

On retire la caséine du lait en étendant celui-ci de trois ou quatre fois son volume d'eau et ajoutant, goutte à goutte, une solution étendue d'acide chlorhydrique. Il se précipite des flocons abondants qu'on lave à l'eau froide, puis à l'alcool et à l'éther. Le lait se coagule spontanément lorsqu'il commence à subir la fermentation lactique.

La caséine se comporte comme les albuminates alcalins. (V. § 343, p. 714.) Lorsqu'elle est en solution, elle ne se coagule pas, même à l'ébullition. Les acides étendus la précipitent de sa solution.

La caséine coagulée est insoluble dans l'eau ; soluble dans les alcalis. Malgré leur insolubilité dans l'eau, la caséine et les albuminates alcalins ne sont pas précipités de leurs solutions alcalines par les acides en présence du phosphate de potassium.

Digitized by Google

La *légumine* se trouve dans les végétaux (pois, lentilles, haricots, etc.). Elle paraît être identique à la caséine. On la désigne encore sous le nom de *caséine végétale.*

§ 345. — Syntonine.

Synonymie : Musculine, parapeptone.

La syntonine s'obtient dans l'action de l'acide chlorhydrique très-étendu sur la myosine, la vitelline, et aussi, mais plus difficilement, sur l'albumine, la fibrine, etc. On la trouve dans le contenu de l'estomac. Elle constitue, en effet, le premier produit de transformation des matières albuminoïdes sous l'influence du suc gastrique.

La syntonine est, d'après Hoppe-Seyler, caractérisée par les propriétés suivantes : Elle est insoluble dans l'eau et dans les solutions de chlorure de sodium. Les solutions étendues d'acide chlorhydrique et de soude caustique dissolvent la syntonine.

Celle-ci est précipitée de ces solutions par la neutralisation, même en présence du phosphate de potassium.

§ 346. — Albuminoses.

Synonymie : Peptones.

Les matières albuminoïdes se dissolvent toutes sous l'influence du suc gastrique et du suc pancréatique. Le produit soluble obtenu est surtout caractérisé par la propriété qu'il a d'être *diffusible*, c'est-à-dire de passer à travers les membranes. Les matières albuminoïdes ainsi modifiées peuvent être absorbées. Toutes les autres matières albuminoïdes possèdent un faible pouvoir diffusif. La syntonine serait un produit intermédiaire entre les matières albuminoïdes des aliments et les peptones.

On a décrit différentes espèces de peptones. D'après Maly, les peptones possèdent la même composition élémentaire que les matières albuminoïdes.

Digitized by Google

§ 347. — Fibrine.

Après sa sortie des vaisseaux, le sang se *coagule*. La partie solide porte le nom de *caillot;* la partie liquide est le *sérum*. Le caillot est constitué par une substance à texture fibrillaire, la *fibrine,* qui, primitivement en dissolution dans le sang, s'en sépare à l'état insoluble en emprisonnant les globules dans ses mailles. On la prépare en battant le sang avec des baguettes. La fibrine s'attache aux baguettes en filaments blancs, élastiques. On lave à l'eau ces filaments jusqu'à ce qu'ils soient complétement blancs.

La fibrine desséchée est dure, cassante, hygrométrique. Elle est insoluble dans l'eau, dans les solutions de chlorure de sodium et dans les acides étendus. Elle se gonfle dans les solutions de soude caustique; le produit se coagule par la chaleur.

On a également décrit plusieurs espèces de fibrines.

Quelle est la cause de la coagulation du sang? Trois théories principales ont été émises à ce sujet. Je ne ferai que les citer sans les discuter longuement. Aucune d'elles ne peut encore, dans l'état actuel de la science, être acceptée comme définitivement démontrée.

1° Denis admet que la fibrine résulte du *dédoublement de la plasmine*. Les faits sur lesquels se base Denis sont les suivants: Lorsqu'on reçoit du sang, au sortir de la veine, dans une solution concentrée de sulfate de sodium, le sang ne se coagule pas. Les globules se déposent par le repos. Par décantation on obtient le plasma; en ajoutant au plasma du chlorure de sodium, on obtient un précipité auquel Denis a donné le nom de *plasmine*.

On recueille ce précipité sur un filtre; dans le liquide filtré se trouve encore une matière albuminoïde à laquelle Denis a donné le nom de sérum-albumine. La plasmine, lavée avec une solution saturée de sel marin, est soluble dans une solution étendue de ce sel; cette solution est spontanément coagulable. Elle se dédouble en une matière insoluble (fibrine) et en une substance qui reste en solution (sérum-caséine).

Si l'on se rappelle l'influence que les dissolutions salines exercent sur les matières albuminoïdes, que tantôt elles précipitent et que tantôt elles dissolvent, les expériences de

Digitized by Google

Denis paraîtront moins probantes qu'elles ne semblent l'être.

2° Pour Schmidt, la fibrine résulte de la *combinaison de deux substances*. L'une porte le nom de *substance fibrinogène* et l'autre celui de *substance fibrinoplastique*. On isole ces deux substances en traitant du plasma (obtenu par le procédé de Denis) par un courant d'anhydride carbonique. On obtient des flocons blancs qu'on sépare par filtration (substance fibrinoplastique). L'action d'un courant prolongé d'anhydride carbonique sur le plasma débarrassé de la substance fibrinoplastique ou sur le liquide de l'hydrocèle, des exsudats, etc., détermine la séparation de masses visqueuses adhérentes aux parois du vase et qui diffèrent par conséquent par leur aspect de la substance fibrinoplastique. Le composé ainsi obtenu est la substance fibrinogène.

Ces deux substances sont, comme la plasmine, solubles dans les dissolutions étendues de chlorure de sodium, insolubles dans les solutions concentrées de ce sel. Lorsqu'on mélange les solutions de ces deux corps, il y a immédiatement coagulation et production de fibrine.

Pourquoi la coagulation ne se fait-elle pas dans les vaisseaux, puisque le plasma renferme à la fois la substance fibrinogène et la substance fibrinoplastique? Il faut, pour répondre à la question, faire une nouvelle hypothèse. La substance fibrinoplastique serait plus rapidement oxydée dans le sang que la substance fibrinogène et disparaîtrait ainsi de ce liquide.

On peut objecter à cette seconde hypothèse, qu'on trouve toujours dans le sang la substance fibrinoplastique.

D'après un nouveau travail de Schmidt, la combinaison de la substance fibrinogène et de la substance fibrinoplastique ne se ferait pas directement comme il le croyait d'abord. Cette combinaison n'aurait lieu que sous l'influence d'un ferment qu'apporterait l'air extérieur.

3° Pour Mathieu et Urbain [1], l'anhydride carbonique est l'agent de la coagulation du sang. Pendant la vie, le sang ne se coagule pas, parce que les globules fixent non-seulement l'oxygène, mais encore l'anhydride carbonique contenu dans le sang.

Lorsque le sang sort de la veine, il se coagule parce que l'anhydride carbonique du globule est déplacé par l'oxygène

[1] *Journal de Pharmacie et de Chimie*, nov. 1874.

Digitized by Google

de l'air, et se répand dans le plasma. A l'appui de leur théorie, Mathieu et Urbain montrent que si on extrait, avant et après sa coagulation, les gaz d'un sang, on trouve que la portion analysée avant la coagulation contient plus d'anhydride carbonique que la portion analysée après la coagulation. Une quantité notable d'anhydride carbonique a donc disparu pendant la coagulation. En enlevant à du sang son oxygène et son anhydride carbonique, les auteurs ont pu obtenir un sang incoagulable qui se prend en masse lorsqu'on lui rend de l'anhydride carbonique.

§ 348. — Substance amyloïde.

Virchow a désigné, sous le nom de substance amyloïde, un corps qui se rapproche des matières albuminoïdes par sa composition centésimale, et qu'on ne trouve qu'à l'état pathologique, en petits grains, dans l'épaisseur des enveloppes séreuses cérébrales, à l'origine des filets nerveux et quelquefois dans les organes (poumon, rate, rein), sous forme de dépôts d'un aspect brillant.

Cette matière est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides étendus et les solutions des carbonates alcalins. L'iode la colore en rouge-brun, quelquefois en violet, ce qui la rapproche de la matière glucogène. (V. § 215, p. 456.) L'ébullition avec l'acide sulfurique étendu ne la transforme pas en glucose.

CONGÉNÈRES DES ALBUMINOÏDES.

§ 349. — Ferments solubles.

a. Ferments figurés et ferments solubles. — On appelle *fermentation,* une réaction chimique dans laquelle une substance organique (matière *fermentescible*) se modifie et donne des produits nouveaux sous l'influence d'un autre corps organisé ou organique (ferment), qui ne fournit rien de sa propre substance aux produits de la réaction.

Les *ferments figurés* sont des organismes vivants qui

Digitized by Google

appartiennent au règne végétal ou au règne animal. Les ferments figurés peuvent eux-mêmes sécréter des ferments solubles ; c'est ainsi que la levûre de bière sécrète un ferment soluble qui possède la propriété d'intervertir le sucre de canne, de le transformer en un mélange de glucose et de lévulose, mélange qui subit alors, sous l'influence de la levûre de bière, la fermentation alcoolique. L'oxygène de l'air n'est pas indispensable à la vie des ferments. Ceux-ci respirent l'oxygène de la matière fermentescible, qui est ainsi décomposée.

Les *ferments solubles* sont des principes azotés, solubles dans l'eau, provenant de la sécrétion ou de la décomposition de cellules animales ou végétales. Au point de vue chimique, ces ferments ne se distinguent que par les réactions chimiques qu'ils provoquent.

Les ferments solubles déterminent des réactions moins profondes que les ferments figurés. Le plus souvent ils ne déterminent que des phénomènes d'hydratation et ne donnent naissance qu'à un ou deux produits. Enfin, l'action des ferments solubles n'est pas paralysée par les substances toxiques qui tuent les ferments figurés.

Les sucs digestifs renferment tous un ou plusieurs (suc pancréatique) ferments solubles.

La température la plus favorable aux fermentations est comprise entre 20° et 40°.

b. Préparation. — 1° Les ferments solubles sont facilement entraînés par des précipités amorphes qui se forment au sein de leur solution. On s'est basé sur ce fait pour extraire les ferments des organes. On divise ceux-ci, on les épuise par de l'eau aiguisée d'acide phosphorique et on neutralise cet acide par l'eau de chaux. Il se précipite du phosphate de calcium qui entraîne le ferment. Le précipité recueilli sur un filtre cède le ferment à l'eau, tandis qu'il retient plus énergiquement les matières albuminoïdes. On purifie le ferment en le précipitant de sa solution aqueuse par l'alcool qui ne le dissout pas, et le redissolvant dans l'eau.

2° On peut aussi extraire le ferment des organes par des lavages à l'eau et traiter la solution aqueuse par une solution éthérée de cholestérine. En agitant le mélange, la cholestérine se précipite en entraînant le ferment. On enlève la cholestérine par l'éther, qui ne dissout pas le ferment.

Le collodion versé dans la solution aqueuse d'un ferment l'entraîne également.

Digitized by Google

3° On traite les organes par l'alcool pour raffermir les tissus. On épuise ceux-ci par la glycérine, qui dissout les ferments. On précipite le ferment de sa solution dans la glycérine par l'alcool.

c. Propriétés. — Les ferments ainsi préparés sont blancs, solides, amorphes, solubles dans l'eau et dans la glycérine, précipitables de leur solution par l'alcool fort. Ils ne renferment pas de soufre ; le tannin et le sublimé corrosif ne les précipitent pas ; enfin, l'acide azotique ne les colore pas en jaune. Ces caractères séparent les ferments solubles des matières albuminoïdes. Toutes les autres propriétés les rapprochent au contraire des composés protéiques. Les ferments solubles donnent notamment la réaction d'Adamkiewicz. (V. § 341.)

d. Ferments solubles en particulier. — 1° *Ptyaline.* La ptyaline existe dans la salive. Elle transforme l'amidon en dextrine et en glucose. Les acides, dans un certain degré de concentration, empêchent cette action.

2° *Pepsine.* La pepsine se trouve dans le suc gastrique. En solution acide (à 1 ou 2 millièmes) elle opère la digestion des matières albuminoïdes, qu'elle transforme d'abord en syntonine et ultérieurement en peptone.

3° *Pancréatine.* La pancréatine a été extraite du pancréas. D'après Danilewski et Kühne, la pancréatine serait un mélange de trois ferments dont l'action a lieu en liqueurs alcalines. L'un d'eux jouit de la propriété de dissoudre la fibrine et les matières albuminoïdes et de les transformer en peptones. Le second possède la propriété de transformer l'amidon en glucose. Le troisième dédouble les graisses neutres en acides gras et en glycérine ; ce dernier ferment n'a pas été isolé. Lorsque le suc pancréatique commence à s'altérer, il rougit par le chlore. Lorsque l'altération est un peu plus avancée, cette réaction disparaît ; mais alors l'acide azotique chargé de vapeurs rutilantes détermine la même coloration. On a attribué cette coloration à l'action des réactifs sur la pancréatine. Il ne faut pas oublier que l'acide azotique chargé de vapeurs rutilantes colore en rouge l'indol, corps qui se produit dans l'action du suc pancréatique sur les matières albuminoïdes (V. § 286, p. 601) et probablement aussi sur le tissu du pancréas lui-même.

4° *Ferment inversif.* Ce ferment se trouve dans le suc intestinal. Il détermine l'hydratation de la saccharose et sa

Digitized by Google

transformation en un mélange de glucose et de lévulose. (V. § 209, p. 444.)

5° Le foie contient aussi un ferment qui transforme la matière glucogène en glucose.

§ 349. — Mucine.

La mucine se trouve dans certaines sécrétions, dans la salive, la bile, la synovie, l'urine (en petite quantité). Le mucus qui est produit par les cellules épithéliales des membranes muqueuses lui doit ses propriétés filantes.

On la prépare au moyen des glandes salivaires. On divise cet organe en petits fragments, on lave à l'eau pour enlever le sang, puis on en fait une bouillie avec beaucoup d'eau; on filtre et on précipite la mucine par l'acide acétique. Le produit est lavé à l'alcool et à l'éther et débarrassé ainsi des matières grasses qui le souillent.

La mucine se gonfle dans l'eau, sans se dissoudre. Étendus de beaucoup d'eau, les liquides qui renferment de la mucine peuvent être filtrés. L'alcool, les acides minéraux étendus et l'*acide acétique* précipitent la mucine de ces pseudo-solutions. Les alcalis, les eaux de chaux et de baryte la dissolvent facilement. Les solutions de mucine ne précipitent pas par l'ébullition.

Le sulfate de cuivre, le chlorure ferrique, l'azotate d'argent, l'acétate de plomb, le tannin, ne précipitent pas la mucine. L'acétate basique de plomb la précipite.

La mucine ne renferme pas de soufre.

§ 350. — Osséine.

L'osséine constitue la trame organique des os. On l'extrait de ceux-ci par de l'acide chlorhydrique au dixième, qui dissout, après un certain temps, tous les sels terreux. Il reste une masse molle, élastique, ayant la forme de l'os. L'action prolongée de l'eau bouillante transforme l'osséine, qui est insoluble dans l'eau, en une substance soluble et isomérique avec elle, la gélatine. Cette transformation est plus rapide lorsqu'on acidule la liqueur.

L'osséine ne renferme que des traces de soufre (Bibra). Peut-être la présence du soufre doit-elle être attribuée à des

Digitized by Google

impuretés. L'osséine donne à l'analyse les proportions suivantes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène :

C	H	Az	O
50	6 - 7	17,5 - 18,5	24,5 - 26.

§ 351. — Gélatine.

La gélatine est un corps blanc-jaunâtre, vitreux, cassant, inodore, inaltérable à l'air. Elle se gonfle dans l'eau froide et se dissout dans l'eau bouillante. La solution se prend en gelée par le refroidissement (colle forte). Par une ébullition prolongée, la gélatine perd cette propriété.

Lorsqu'on fait bouillir la gélatine avec des acides et des bases, elle donne du glycocolle et de la leucine.

Les acides minéraux, les bases, le ferrocyanure de potassium ne précipitent pas la gélatine de ses solutions. Le tannin et le sublimé corrosif la précipitent.

§ 352. — Matière chondrogène et chondrine.

Les cartilages renferment une matière analogue à l'osséine des os. Cette substance porte le nom de *matière chondrogène*. Son caractère principal est de se transformer en *chondrine* par l'action de l'eau bouillante.

La chondrine ressemble beaucoup à la gélatine. Comme celle-ci, la chondrine est soluble dans l'eau bouillante et se prend en gelée par le refroidissement. La chondrine se distingue de la gélatine en ce que presque tous les acides, même les acides organiques, la précipitent de sa solution.

Les poils, les ongles, les plumes, la corne, etc., traités par l'éther, l'alcool, l'eau, les acides bouillants, laissent une matière organique mal définie, à laquelle on a donné le nom de *kératine*. Cette substance renferme du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'azote, de l'hydrogène, comme les substances albuminoïdes.

Lorsqu'on traite de même les tissus élastiques, on obtient l'*élastine*. Cette substance est insoluble dans l'eau même bouillante, dans l'acide acétique, dans l'alcool. Les alcalis la dissolvent en la décomposant.

Digitized by Google

QUATRIÈME PARTIE

COMPOSITION DES PRINCIPAUX LIQUIDES DU CORPS HUMAIN.

---

§ 353. — SANG.

a. Caractères physiques. — Le sang est un liquide rouge-pourpre ou rouge-brun opaque. La densité du sang de l'homme varie entre 1,045 et 1,075. Lorsqu'on examine le sang au microscope, on voit qu'il est constitué par un liquide incolore, *plasma sanguin,* dans lequel nagent des globules de deux espèces. Les uns, *globules rouges* ou *hématies,* sont très-nombreux et en forme de disques circulaires aplatis ; les autres, *globules blancs* ou *leucocytes,* sont chagrinés, irrégulièrement sphériques, plus grands et moins nombreux. (V. *fig.* 91.)

b. Caractères chimiques. — Le sang est alcalin. Il se coagule rapidement après sa sortie des vaisseaux. Le *caillot* est formé de fibrine qui emprisonne les globules dans ses mailles. Il se contracte lentement et exprime un liquide qui porte le nom de *sérum.* Le sérum représente du plasma moins la fibrine.

Le sang possède la propriété essentielle d'absorber des gaz, de s'emparer notamment de l'oxygène de l'air. L'oxygène n'est pas simplement en solution dans le sang, mais il y est combiné chimiquement. (V. § 23, p. 83.) Dans l'organisme, le sang fixe de l'oxygène, en circulant dans les capillaires pulmonaires (sang artériel, rouge); il transporte cet oxygène dans les tissus où il le cède aux matières oxydables et se charge d'anhydride carbonique (sang veineux, brun).

Digitized by Google

c. Composition. — Le sang est donc constitué ainsi qu'il suit :

1° Globules..... { rouges, blancs } caillot.

2° Plasma..... { fibrine, sérum.

3° Gaz.

100 parties de sang renferment de 35 à 39 parties de globules humides et de 61 à 65 parties de plasma.

100 volumes de sang renferment de 50 à 60 volumes de gaz.

d. Dosage des globules humides dans le sang. — Plusieurs méthodes ont été employées pour déterminer les quantités relatives des globules humides et du plasma. La séparation complète de ces deux parties constitutives du sang sans modification de l'une ou de l'autre est impossible ; il faut donc avoir recours à des procédés de dosage indirects. Je n'indiquerai que le procédé de A. Gautier, qui donnera une idée nette des artifices auxquels il faut avoir recours. Ce procédé est fondé sur ce fait qu'une solution de chlorure de calcium retarde la coagulation du sang de telle façon que le plasma peut être séparé, par filtration, des globules. En dosant le chlorure de calcium d'abord dans le plasma, puis dans les globules, on peut calculer la proportion de plasma interposé aux globules. Voici comment on opère. On reçoit, au sortir de la veine, 20 centimètres cubes de sang dans 4 centimètres cubes d'une solution aqueuse renfermant pour 100 gr. de liquide 10 gr. de chlorure de calcium et 20 gr. de sel marin. On maintient au repos à une basse température. Au bout de 24 heures, on prend le poids de la liqueur, on la filtre ; le plasma passe, on le pèse. Par différence on a le poids des globules imprégnés de plasma. On coagule par la chaleur le plasma, et dans le liquide filtré on dose la quantité de calcium qui y est contenu. L'on agit de même pour les globules, on les délaye dans de l'eau, on coagule par la chaleur et on dose le calcium en le précipitant à l'état d'oxalate de calcium par l'oxalate d'ammonium. On obtient ainsi les poids relatifs de chlorure de calcium dans les globules et dans le plasma. Par une simple proportion, on détermine la quantité de plasma interposé aux

Digitized by Google

globules. En soustrayant du poids brut des globules humides le poids du plasma interposé, on a celui des globules humides [1].

e. Dosage des gaz du sang. — L'analyse des gaz du sang se fait comme celle des autres mélanges gazeux. Nous n'avons à parler ici que de l'extraction de ces gaz.

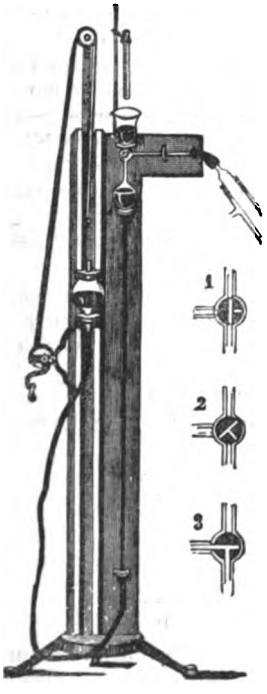


Fig. 96. — Pompe à mercure.

On extrait généralement aujourd'hui les gaz du sang à l'aide de la pompe à mercure. (V. *fig.* 96.) Cette pompe se compose d'un tube barométrique vertical dont la longueur dépasse la hauteur barométrique. Ce tube porte à sa partie supérieure une ampoule terminée elle-même par un tube effilé qui vient aboutir dans une cuvette remplie de mercure et qui reçoit, à angle droit, un autre tube qu'on peut mettre en communication avec des tubes ou des ballons fermés ; à l'intersection se trouve un robinet à trois voies qui permet de faire communiquer entre elles les deux parties du tube vertical (position 1) ou la partie inférieure du tube vertical avec le tube latéral (position 3.) Le tube barométrique communique à sa partie inférieure, par un tube de caoutchouc, avec une cuvette à mercure mobile. L'appareil étant rempli de mercure et le tube latéral fixé à un récipient, on élève le réservoir mobile en plaçant le robinet dans la position 1, de manière à ce que le mercure arrive jusqu'à l'extrémité du tube effilé, qui lui-même doit être recouvert par le mercure de la cuvette. On ferme alors le robinet en lui donnant la position 2 et l'on abaisse le réservoir mobile. Le vide se fait dans le tube vertical. On met celui-ci en communication avec le récipient

[1] A. Gautier, in *Dictionn.* de Wurtz.

Digitized by Google

fermé (position 3 du robinet) ; dès lors l'air du récipient passe dans l'ampoule fixe. On met le robinet dans la position 1 et on élève le réservoir mobile. Le mercure remonte dans le tube fixe et expulse le gaz. On répète cette opération jusqu'à ce que le vide soit fait dans le récipient. Il faut à ce moment introduire le sang dans le tube extracteur. Pour cela, le sang est introduit dans une seringue graduée qu'on met en communication, à l'aide d'un caoutchouc, avec le tube effilé recouvert par le mercure de la cuvette. On met le robinet dans la position 1 et on abaisse le réservoir mobile. Une certaine quantité de sang pénètre ainsi dans la boule fixe d'où on le fait passer dans le tube extracteur en mettant le robinet dans la position 3 et relevant la boule mobile. On extrait alors les gaz du sang comme on a enlevé l'air du tube extracteur. On recueille ces gaz dans une éprouvette placée au-dessus du tube effilé dans la cuvette à mercure. Vers la fin de l'opération, on chauffe à 40° la partie inférieure du tube qui renferme le sang.

D'après les recherches de Ludwig, 100 volumes de sang artériel donnent : oxygène, 20 vol. ; anhydride carbonique, 34,8 vol. ; — et 100 volumes de sang veineux : oxygène, 12 vol. ; anhydride carbonique, 47 vol.

Dans les deux cas il y a environ 2 vol. d'azote.

f. Composition des globules rouges. — Les globules contiennent, d'après Strecker :

Eau	688,0
Hémoglobine et stroma	299,0
Graisse	2,3
Matières extractives	2,6
Matières minérales	8,1
	1000,0

Les matières minérales sont, d'après le même auteur, dans les proportions suivantes :

Chlore	1,686
Acide sulfurique	0,066
Acide phosphorique	1,134
Potassium	3,828
Sodium	1,052
Phosphate de calcium	0,114
Phosphate de magnésium	0,073
	8,120

Digitized by Google

Le fer, qui fait partie constituante de la molécule de l'hémoglobine, n'est pas mentionné dans ces analyses. L'hémoglobine renferme 0,42 p. 100 de fer. Un des procédés de dosage de l'hémoglobine dans le globule repose sur ce fait et consiste à doser le fer et à déduire du poids du fer la quantité d'hémoglobine. D'après Hoppe-Seyler, les quantités d'hémoglobine et de la matière constituante du stroma du globule sont, en moyenne, entre elles comme 90 : 10. D'après cela, 1000 parties de globules renfermeraient 270,1 parties d'hémoglobine et 1,13 partie de fer.

g. Composition du plasma. — D'après Schmidt, 1000 parties de plasma renferment :

Eau	901,51
Fibrine	8,06
Albumine et matières extractives	81,92
Sels inorganiques	8,51
	1000,00

Les 8,51 parties de sels inorganiques sont composées de :

Chlorure de potassium	0,359
Chlorure de sodium	5,546
Sulfate de potassium	0,281
Phosphate de sodium	0,271
Soude	1,532
Phosphate de calcium	0,298
Phosphate de magnésium	0,218
	8,505

h. Comparaison entre la composition des globules et celle du plasma. — L'examen de la composition des globules et de celle du sérum nous amène aux résultats suivants:

1° La quantité d'eau est beaucoup plus grande dans le plasma que dans les globules ;

2° Le fer existe seulement dans les globules;

3° Le plasma renferme trois fois plus de chlorures que les globules;

4° Ceux-ci renferment environ dix fois plus de potassium

Digitized by Google

que le plasma, tandis que le plasma est trois fois plus riche que les globules en sodium.

Tous les nombres donnés plus haut doivent être considérés comme des moyennes et sont relatifs au sang normal.

Les matières extractives du sang sont : des palmitates, stéarates et oléates alcalins (savons), de la lécithine et l'un de ses produits de décomposition, l'acide phosphoglycérique, de la cholestérine, du glucose, de l'urée, de la créatine et de la créatinine.

1. Dosage de la fibrine. — On reçoit du sang dans un flacon qu'on peut recouvrir d'un bouchon en caoutchouc traversé par un batteur en baleine, large à sa partie inférieure. Le flacon, avec son bouchon, est pesé vide, puis avec le sang; on a, par différence, le poids du sang. On bat le sang pendant 10 minutes environ. La fibrine se sépare. On remplit alors presque entièrement le flacon avec de l'eau et on laisse déposer la fibrine. On décante le liquide, on jette la fibrine sur un filtre pesé à l'avance, on ajoute les flocons qui adhèrent à la baleine et on lave d'abord avec une eau faiblement salée, puis avec de l'eau pure, enfin avec de l'alcool bouillant. On dessèche le filtre et son contenu à 110° et on pèse. En retranchant du poids total le poids du filtre, on obtient celui de la fibrine.

§ 354. — Lymphe et chyle.

a. Caractères. — La *lymphe,* contenu des vaisseaux lymphatiques, est un liquide visqueux, tantôt transparent, tantôt opalescent, blanc ou jaunâtre. Elle contient des globules blancs analogues à ceux du sang, quelquefois des globules rouges analogues aussi à ceux du sang, mais plus petits que ces derniers, enfin, des granulations graisseuses. La lymphe se coagule à sa sortie des vaisseaux comme le sang, mais plus lentement.

Le chyle, qui est contenu dans la partie du système lymphatique spéciale à l'appareil digestif, est identique avec la lymphe. Pendant la digestion, la quantité de graisse augmente dans le chyle.

Digitized by Google

b. Composition. — Schmidt a donné les analyses suivantes de la lymphe et du chyle du cheval :

	Sérum 1000 p.		Caillot 1000 p.	
	Lymphe.	Chyle.	Lymphe.	Chyle.
Eau	957,61	958,50	907,32	887,59
Parties solides	42,39	41,50	92,68	112,41
Celles-ci se décomposent en :				
Fibrine	—	—	48,66	38,95
Albumine	32,02	31,63	34,36	67,77
Graisse	1,23			
Matières extractives	1,78			
Sels	7,36	7,55	9,66	5,46
Les sels se décomposent en :				
Chlorure de sodium	5,65	5,95	6,07	2,30
Soude	1,30	1,17	0,60	1,32
Potasse	0,11	0,11	1,07	0,70
Acide sulfurique	0,08	0,05	0,18	0,01
Acide phosphorique	0,02	0,02	0,15	0,85
Phosphate terreux	0,20	0,25	1,59	0,28

De plus, Schmidt a trouvé que le caillot, pour la lymphe, était de 44,83 p. 1000, et pour le chyle, de 32,56.

Ces analyses nous montrent que les matières minérales sont réparties entre le plasma et les globules de la lymphe et du chyle, comme elles le sont entre le plasma et les globules du sang; de plus, que la lymphe et le chyle renferment beaucoup moins de fibrine et d'albumine que le sang. Le poids du caillot est, en effet, très-faible relativement au poids du sérum de la lymphe. Pour 1,000 parties, le plasma sanguin, le plasma lymphatique et le plasma du chyle contiennent respectivement 8,06, 2,18 et 1,27 de fibrine et 81,92, 32,02 et 30,85 d'albumine.

Wurtz a signalé la présence de l'urée dans la lymphe.

Digitized by Google

§ 355. — Urine.

a. Caractères physiques. — L'urine est un liquide jaune ambré, limpide, d'une odeur particulière, d'une saveur salée et amère. Son poids spécifique varie entre 1,005 et 1,030.

b. Caractères chimiques. — L'urine normale de l'homme est acide. L'alimentation végétale et certains états pathologiques rendent l'urine alcaline. L'urine abandonnée à elle-même subit une *fermentation acide* pendant laquelle on voit l'acidité de l'urine augmenter. En même temps, on observe la formation de légers flocons de mucus et la séparation d'un sédiment d'acide urique et d'urates acides. Au bout de plusieurs jours, l'acidité de l'urine diminue et fait place à une réaction alcaline (*fermentation alcaline*). L'urée se décompose maintenant et donne naissance à du carbonate d'ammonium. L'urine prend une odeur ammoniacale repoussante; les cristaux d'acide urique disparaissent et on constate la formation de cristaux de phosphates terreux et de phosphate ammoniaco-magnésien.

c. Éléments normaux. — Eau, urée, acide urique, acide hippurique, acide lactique, créatinine, xanthine, indican, acide oxalique, urobiline, acide oxalurique, acides gras (traces), alcool (traces).

On trouve, de plus, dans l'urine des sels minéraux. Les métaux suivants : sodium, potassium, calcium, magnésium, ammonium, sont combinés dans l'urine avec les acides chlorhydrique, carbonique, sulfurique, phosphorique et avec les acides organiques.

L'urine renferme aussi des gaz : anhydride carbonique, azote et des traces d'oxygène.

d. Éléments anormaux. — Albumine, glucose, inosite, graisses, acide succinique, pigments biliaires, acide benzoïque, allantoïne, cystine, taurine, mucine, hémoglobine, carbonate d'ammonium, phosphate ammoniaco-magnésien, leucine, tyrosine, phénylsulfate de potassium.

e. Sédiments urinaires. — Acide urique, urates, oxalate de calcium, phosphate de calcium, phosphate ammoniaco-magnésien, cystine, tyrosine. (Pour les formes cristallines de ces sédiments, voir chacun de ces mots.) On trouve aussi dans les urines des éléments organisés : cellules épithéliales, globules blancs (pus), sang, spermatozoïdes, etc.

Digitized by Google

f. Composition de l'urine. — Vogel donne le tableau suivant de la composition moyenne de l'urine de l'homme, à l'état de santé :

	En 24 heures.	Pour 1000 p. d'urine.
	—	—
Quantité d'urine.....	1500,00 gr.	1000,00
Eau.....	1440,00	960,00
Parties solides.....	60,00	540,00
Urée	35,00	23,30
Acide urique.....	0,75	0,50
Chlorure de sodium	16,50	11,00
Acide phosphorique	3,50	2,30
Acide sulfurique.....	2,00	1,30
Phosphate terreux.....	1,20	0,80
Ammoniaque.....	0,65	0,40
Acide libre	3,00	2,00

L'acidité de l'urine est exprimée en acide oxalique; c'est-à-dire qu'on considère l'acide de l'urine comme étant de l'acide oxalique. L'acidité de l'urine peut, en effet, être attribuée à l'acide lactique, à l'acide hippurique, au phosphate acide de sodium, qui, lui-même, provient probablement de l'action de l'acide urique sur le phosphate neutre.

Fig. 97. Urinomètre.

g. Analyse d'une urine. 1° Détermination du poids spécifique. — On prend la densité d'une urine à l'aide d'un aréomètre. On construit aujourd'hui des aréomètres spéciaux (*urinomètres*) assez petits pour qu'il soit possible d'opérer sur une petite quantité d'urine et qui portent, dans la partie immergée. un petit thermomètre. (V. *fig.* 97.) L'appareil est gradué à + 15°. Il permet de déterminer le poids spécifique entre 1,000 et 1,040. Pour obtenir des degrés plus grands, on a même distribué, sur deux aréomètres, les poids spécifiques de 1,000 à 1,040, de telle sorte que l'un indique les poids spécifiques de 1,000 à 1,020, et l'autre ceux de 1,020 à 1,040. Lorsque la température d'une urine dépasse 15°, il faut

Digitized by Google

retrancher une unité des indications de l'urinomètre par 3 degrés de température, et inversement si la température est inférieure à 15°.

2° Dosage de l'acide libre. — On détermine le degré d'acidité d'une urine à l'aide d'une liqueur titrée de soude caustique. (V. § 11, p. 48.)

3° Dosage des substances dissoutes. — On pèse 10 ou 15 grammes d'urine, on les met dans un petit creuset de porcelaine pesé et on évapore à sec au bain-marie, puis on dessèche pendant une ou deux heures à 102°-105°. On pèse. En déduisant du poids obtenu celui du creuset, on obtient le poids du résidu contenu dans la quantité d'urine analysée. Les résultats obtenus sont, dans ce cas, toujours trop faibles. En effet, le phosphate acide de sodium décompose l'urée; de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque se dégagent. On arrive à des résultats plus exacts en recueillant, dans de l'acide sulfurique titré, l'ammoniaque qui se dégage, titrant à nouveau l'acide sulfurique à la fin de l'opération et en déduisant le poids de l'ammoniaque dégagée et, par suite, celui de l'urée décomposée. On ajoute le poids de l'urée à celui du résidu sec obtenu.

4° Dosage des sels fixes. — Dans une capsule de platine, on verse 10 centimètres cubes d'urine et on évapore au bain-marie. Puis on chauffe sur un feu aussi doux que possible jusqu'à ce que les substances organiques soient décomposées. La combustion du charbon demanderait beaucoup de temps, car les chlorures, facilement fusibles, forment un enduit sur le charbon. De plus, certains sels sont réduits par le charbon. Pour éviter ces inconvénients, on reprend la masse par l'eau, qui dissout les sels, on filtre, on lave à l'eau bouillante. Le liquide filtré est desséché et incinéré d'une part, d'autre part on incinère le filtre dont on connaît le poids de la cendre avec le charbon, qui brûle facilement. On ajoute le poids des cendres que laisse le liquide à celui que laisse le charbon, on retranche le poids des cendres du filtre et on obtient ainsi la proportion totale des sels fixes contenus dans 10 centimètres cubes d'urine.

5° Dosages des chlorures — Les chlorures se dosent volumétriquement dans l'urine à l'aide d'une liqueur titrée d'azotate d'argent. (V. § 12, p. 52.) Mais l'urine est acide et on sait qu'il faut opérer ce dosage en liqueurs neutres. D'autre part, les matières organiques précipitent une certaine quantité d'azotate d'argent. On ne peut donc pas doser

Digitized by Google

les chlorures directement dans l'urine. On opère de la manière suivante : On introduit 5-10 centimètres cubes d'urine dans une capsule de platine, on y ajoute 1 ou 2 grammes d'azotate de potassium pur, on évapore, puis on chauffe le résidu au rouge. Les matières organiques sont brûlées. On dissout le résidu dans l'eau. Le liquide étant alcalin, on le neutralise par l'acide azotique et on se débarrasse de l'excès d'acide par du carbonate de calcium. On obtient ainsi un liquide neutre dans lequel on peut doser les chlorures. Il n'est pas nécessaire de filtrer pour se débarrasser du léger excès de carbonate de calcium. Celui-ci ne gêne en rien la réaction finale.

6° Dosage de l'urée. — Plusieurs procédés ont été indiqués pour le dosage de l'urée. (V. § 304.) Je ne citerai que le procédé de Leconte, modifié par Yvon et par Esbach.

Le procédé de Leconte est basé sur ce fait que les hypochlorites alcalins décomposent l'urée en anhydride carbonique et en azote. (V. § 304, p. 650.) On absorbe l'anhydride carbonique par la potasse et on déduit l'urée du volume d'azote obtenu.

Yvon et Esbach emploient l'hypobromite de sodium, qui agit de la même manière. Le procédé d'Esbach n'exige pas l'emploi de cuve à mercure ; il est très-rapide et suffisamment exact pour les besoins de la clinique.

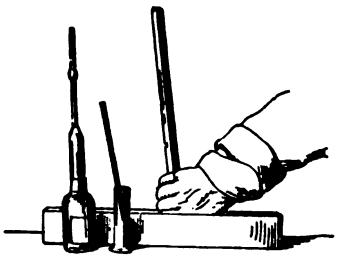


Fig. 98. — Urométrie.

Le réactif bromé s'obtient en ajoutant 2-6 grammes de brome à un mélange de 100 centimètres cubes d'eau distillée et de 40 centimètres cubes de lessive de soude marquant environ 20° à l'aréomètre de Baumé.

Dans un tube divisé en dixièmes de centimètre cube (uréomètre), on verse environ 7 centimètres cubes du réactif, soit jusqu'à la division 70, puis de l'eau jusqu'à la division 140 à peu près. On lit exactement la division à laquelle s'élève le mélange, on note le chiffre lu en y ajoutant le nombre 10, car on va opérer sur un centimètre cube d'urine.

Digitized by Google

A l'aide d'une pipette graduée pour 1 centimètre cube, on introduit l'urine, on bouche avec le pouce, on agite, on retourne le tube sur la cuve à eau (V. *fig.* 98) et on débouche. L'azote qui s'est dégagé chasse une certaine quantité du liquide. On incline l'appareil (V. *fig.* 99) de manière à faire coïncider les niveaux liquides en dedans et en dehors du tube. On bouche alors l'uréomètre avec le pouce, on redresse (V. *fig.* 100), on lit la division à laquelle s'élève le liquide, on retranche le nombre obtenu du chiffre noté dans la première lecture. La différence donne le volume de l'azote dégagé ; l'anhydride carbonique est retenu par l'excès de soude caustique.

Mais le volume du gaz recueilli est modifié par trois influences : la pression atmosphérique, la température et la vapeur d'eau dont le gaz est saturé. Il faut donc faire des corrections et calculer la quantité d'urée d'après le volume obtenu d'azote. Esbach a imaginé un appareil, qu'il nomme *baroscope* (V. *fig.* 101), dans lequel une certaine quantité d'air est soumise à ces trois influences. Le baroscope fournit un chiffre auquel correspond le niveau liquide dans la branche fermée, chiffre que l'on peut considérer comme la résultante de ces trois influences. Enfin, Esbach a construit des tables qui suppriment les calculs et donnent immédiatement, en grammes et décigrammes pour un litre d'urine, la quantité d'urée dont on a recueilli l'azote. Ces tables se lisent comme une table de multiplication. La première rangée porte les *chiffres baroscopiques*, et dans la première colonne de gauche sont inscrits les *volumes gazeux*. Ex. : l'analyse donne 41 divisions d'azote, le baroscope marque 730. On descend la colonne 730 jusqu'à la rangée horizontale 41 et

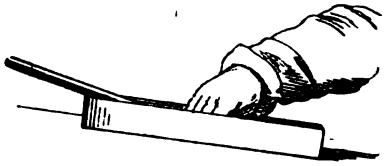


Fig. 99. — Urométrie.

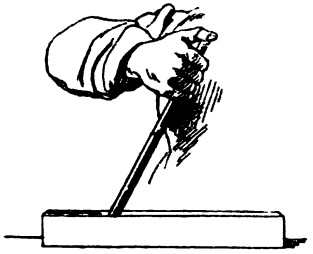


Fig. 100. — Urométrie.

Digitized by Google

on trouve 10,3, c'est-à-dire que 1 litre de l'urine analysée renferme 10gr,3 d'urée.

7° Dosage du glucose. — On dose le glucose par l'un des trois procédés de dosage déjà indiqués. (V. § 203, p. 433.) Si l'urine est albumineuse, il faut toujours préalablement précipiter l'albumine en ajoutant un peu d'acide acétique, faisant bouillir et filtrant. Cela est important même si l'on opère par la fermentation ; car l'urine pourrait se putréfier et donner naissance à de l'anhydride carbonique.

Le dosage se fait de préférence à l'aide de la liqueur de Fehling. Il faut avoir soin d'étendre 10 ou 20 centimètres cubes d'urine filtrée avec 5, 10 ou même 20 fois leur volume d'eau, selon les cas, de façon à ce que le mélange ne renferme environ que $^1/_2$ p. 100 de glucose. L'urine d'un diabétique renferme, en effet, de 25 à 50 p. 1000, en moyenne, de glucose et l'on a vu des urines en renfermer jusqu'à 100 p. 1000. On introduit alors l'urine dans une burette graduée et l'on opère comme il a été dit. (V. § 203, p. 434.) Lorsque les 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling ont été complétement précipités par le glucose contenu dans l'urine, on lit le volume d'urine employée pour arriver à ce résultat. Ce volume renferme 0gr,05 de glucose. On pourra, par un calcul bien simple, savoir combien 1,000 grammes d'urine renferment de glucose.

Fig. 101. Baroscope.

Lorsqu'on se sert du saccharimètre, il suffit ordinairement de filtrer l'urine avant de l'introduire dans le tube de l'appareil. Si l'urine était fortement colorée, il faudrait la décolorer par le noir animal, ou bien en précipiter un volume connu par un volume également connu d'acétate neutre de plomb. On tient compte, dans le calcul, du volume d'acétate de plomb employé.

8° Dosage de l'albumine. — Pour doser l'albumine dans une urine, on opère la précipitation de l'albumine en chauffant l'urine avec une ou deux gouttes d'acide acétique. On recueille le précipité sur un filtre taré, on le lave, on dessèche à 105° et on pèse.

(Pour la constatation de la présence de l'indican, de l'acide urique, du glucose, des pigments biliaires, etc., dans l'urine, voir ces mots.)

Digitized by Google

§ 356. — Calculs urinaires.

Les calculs urinaires renferment souvent plusieurs composés distincts; mais ordinairement aussi l'un des éléments prédomine et donne son nom au calcul.

Les calculs sont formés de couches concentriques qui, souvent, ont une composition différente. On aperçoit facilement ces couches concentriques en sciant le calcul s'il n'est pas trop dur, ou, dans le cas contraire, en l'usant par le frottement. Ces couches sont souvent de couleur et de densité différentes. (V. *fig.* 102.) Pour l'analyse complète d'un calcul, il est nécessaire d'analyser à part une petite portion de ces couches qui, ordinairement, s'isolent facilement au niveau de leur surface limitante.

Fig. 102. — Calcul d'acide urique à noyau d'oxalate de calcium.

On a divisé les calculs en deux classes : les uns sont combustibles et laissent à peine un résidu quand on les calcine au rouge sur une lame de platine. (Acide urique, urates, xanthine, cystine.) Les autres ne sont pas combustibles ou à peine et laissent un abondant résidu lorsqu'on les calcine. (Oxalate de calcium, phosphate de calcium, carbonate de calcium.) On détermine rapidement, de la manière suivante, la nature de la substance composante d'un calcul ou d'une couche d'un calcul. (Beale.)

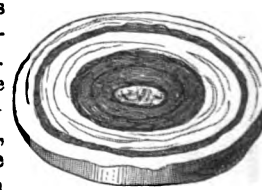


Fig. 103. — Calcul de phosphate de calcium à noyau d'acide urique.

a. Calculs laissant un faible résidu après calcination. 1° Acide urique. — Les calculs d'acide urique ont généralement une forme ovale et aplatie sur leurs deux faces. Ils sont lisses ou légèrement mamelonnés, le plus souvent assez durs, rarement on peut les écraser entre les doigts. Ils sont presque toujours colorés (teinte bistrée pâle jusqu'au brun foncé).

Ils laissent un résidu très-faible après la calcination, don-

Digitized by Google

nent la réaction de la murexide (V. § 330, p. 687) *et ne dégagent pas d'ammoniaque lorsqu'on les fait bouillir avec de la potasse.*

2° Urate d'ammonium. — Les calculs composés d'urate d'ammonium ou d'autres urates ressemblent aux calculs d'acide urique. Ils sont presque toujours, au moins partiellement, solubles dans l'eau.

Les calculs d'urate d'ammonium se distinguent des précédents en ce qu'ils dégagent de l'ammoniaque quand on les fait bouillir avec de la potasse.

3° Urate de sodium. — *Lorsqu'on chauffe ces calculs, ils entrent en fusion et colorent la flamme en jaune. Ils donnent la réaction de la murexide et laissent, après calcination, un abondant résidu de carbonate de sodium.*

4° Urates de calcium ou de magnésium. — *Ces calculs sont infusibles, donnent la réaction de la murexide et par la calcination laissent, suivant le cas, un résidu de carbonate de calcium ou de carbonate de magnésium.* On s'assure par les moyens ordinaires de la nature du résidu.

5° Xanthine. — *Les calculs de xanthine ne donnent pas la réaction de la murexide.* Leurs caractères chimiques sont les mêmes que ceux de la xanthine. (V. § 332, p. 691.)

6° Cystine. — Les calculs de cystine, comme ceux de xanthine, sont très-rares. Ceux qu'on a trouvés jusqu'à présent ne présentaient pas de couches concentriques. Ils étaient d'un vert pâle ou fauve.

Ces calculs, comme la cystine, sont solubles dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammonium. Leur poussière est formée de cristaux en lames hexagonales. (V. § 334, p. 694.)

b. Calculs laissant un résidu considérable après calcination. 1° Phosphate ammoniaco-magnésien. — *Les calculs de phosphate ammoniaco-magnésien sont fusibles dans la flamme du chalumeau. Leur poussière dégage de l'ammoniaque quand on la chauffe avec une solution de potasse. Ils sont solubles dans l'acide acétique. L'ammoniaque reprécipite le phosphate ammoniaco-magnésien de sa solution.*

2° Phosphate de calcium. — *Un fragment de ces calculs ne fond pas dans la flamme du chalumeau. Ils ne dégagent pas d'ammoniaque sous l'influence de la potasse et se dissolvent dans l'acide chlorhydrique.* Dans la solution chlorhydrique, il est facile de démontrer la présence du calcium. (V. § 119, p. 285.)

3° Oxalate de calcium. — Les calculs d'oxalate de cal-

Digitized by Google

cium sont durs, d'une couleur foncée. Leur surface est irrégulière. (V. *fig.* 104 et 105.) Ils portent le nom de *calculs muraux*.

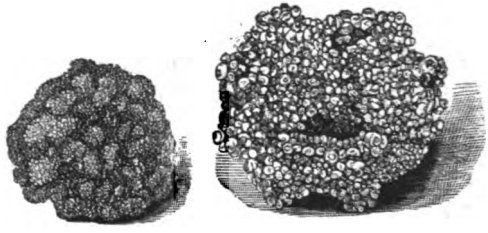


Fig. 104 et 105. — Calculs muraux.

Ces calculs auraient pour origine (Beale) les petits cristaux en sablier déjà décrits (V. *fig.* 61) d'oxalate de calcium. Ces cristaux se groupent (V. *fig.* 106 *b*) et finissent par se recouvrir de couches concentriques d'oxalate de calcium qui se dépose peu à peu sur le noyau. La figure 106 fait voir la structure d'un calcul d'oxalate de calcium.

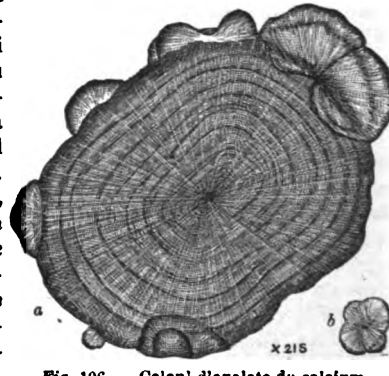


Fig. 106. — Calcul d'oxalate de calcium.

Ces calculs laissent, par incinération, un résidu de carbonate de calcium. Ils sont solubles dans les acides minéraux sans effervescence. L'ammoniaque précipite de l'oxalate de calcium de leur solution chlorhydrique. Le précipité est insoluble dans l'acide acétique. (V. § 245, p. 524.)

4° Carbonate de calcium. — *Ces calculs sont solubles, avec effervescence, dans les acides.* Dans la solution, on recherche, par les procédés ordinaires, la présence du calcium

Digitized by Google

§ 357. — Lait.

a. Caractères physiques. — Le lait est un liquide alcalin [1], blanc bleuâtre, blanc ou blanc jaunâtre, opaque, d'une saveur sucrée agréable, d'une odeur spéciale. Sa densité varie entre 1,018 et 1,045. Le lait tient en suspension des globules graisseux qui réfractent fortement la lumière et lui donnent son opacité. Lorsqu'on abandonne le lait à lui-même, les globules graisseux se rendent à la surface du liquide et y forment une couche de *crème*.

On donne le nom de *colostrum* au lait qui est sécrété pendant les premiers jours après l'accouchement. Ce lait est riche en albumine coagulable par la chaleur, en graisse et en sucre. Il renferme des éléments figurés particuliers (globules de colostrum).

b. Caractères chimiques. — Le lait subit au bout d'un certain temps la fermentation lactique. L'acide lactique formé aux dépens du sucre de lait détermine la coagulation du lait. Tous les acides et la présure (muqueuse et stomacale) coagulent également le lait. Le caillot est constitué par la caséine précipitée (V. *Caséine*) et par la graisse entraînée par la caséine. Le liquide qui baigne le caillot (*petit lait*) est acide, verdâtre. Il contient les sels, le sucre de lait, de la graisse et un peu de matières albuminoïdes en solution.

Lorsqu'on fait cuire le lait, il se recouvre d'une pellicule blanche formée de caséine devenue insoluble.

c. Composition. — Le lait renferme de l'eau, de la caséine, de l'albumine, de la lactose, des corps gras, des traces d'urée, de l'alcool (Béchamp), du chlorure de sodium, des sels de potassium, de calcium, de magnésium, des traces de fer, de fluor, de silice, des phosphates, des sulfates, des carbonates ; enfin, des gaz (anhydride carbonique, oxygène, azote).

d. Composition quantitative. — Vernois et Becquerel

---

[1] Chez les carnassiers le lait est ordinairement acide.

Digitized by Google

donnent les nombres suivants comme moyenne de la composition du lait de femme :

	Pour 1,000 parties :	
	Eau	889,08
	Parties solides	110,92
Dont :	Caséine	39,24
	Beurre	26,66
	Lactose	43,64
	Sels	1,38

Les sels donnent à l'analyse, d'après Wildenstein :

Pour 100 parties :	
Chlorure de sodium	10,73
Chlorure de potassium	26,33
Potasse	21,44
Chaux	18,78
Magnésie	0,87
Acide phosphorique	19,00
Acide sulfurique	2,64
Silice et fer	traces.

D'après ces analyses, on voit que le lait de femme renferme environ 89 p. 100 d'eau, 11 p. 100 de parties solides, dont 4 de caséine, 2,5-3 de beurre, 4 de lactose et 0,15 de sels. Parmi les substances inorganiques on constate la prédominance des sels de potassium sur ceux de sodium, des proportions notables d'acide phosphorique et de chaux. La composition des sels du lait se rapproche de celle des substances salines du globule sanguin.

e. Falsification. — Le lait est falsifié par écrémage et par addition d'eau.

Plusieurs procédés ont été indiqués pour arriver à constater rapidement la pureté d'un lait.

1° *Lactodensimètre de Quévenne.* Cet instrument est un aréomètre qui porte deux graduations, l'une pour le lait entier, l'autre pour le lait bleu ou écrémé. Les nombres marqués sur l'instrument indiquent l'excès de poids du litre de lait sur le litre d'eau. Ainsi un lait qui marque 32 au lactodensimètre a une densité de 1,032. L'instrument est gradué pour 15°. Si l'on n'opère pas à cette température,

Digitized by Google

on a recours aux tables de Quévenne, qui donnent immédiatement la densité du lait entier ou écrémé à 15°. Une variation de 5° centigrades correspond environ à 1° du lactodensimètre.

Le lactodensimètre marque de 29-33 dans les bons laits entiers et 32,5-36,5 dans les bons laits écrémés.

2° *Crémomètre*. Le crémomètre est une éprouvette de 25 centimètres de hauteur environ, divisée en 100 parties. On ajoute au lait son volume d'eau et une pincée de carbonate acide de sodium. On facilite ainsi le départ de la crème. Cela fait, on remplit l'appareil de lait jusqu'au trait O et on l'abandonne au repos pendant 12-24 heures. La crème se réunit à la surface, on mesure sa hauteur en centièmes et on double le chiffre obtenu, car on a opéré sur du lait étendu de son volume d'eau. Le bon lait doit fournir de 10-16 p. 100 de crème.

Les indications fournies isolément par ces deux instruments ne permettent pas toujours de se prononcer sur la valeur d'un lait. En effet, l'addition d'eau au lait abaisse sa densité ; mais un lait très-riche en beurre a aussi une densité faible. Lorsqu'on se sert du crémomètre, la séparation des globules de graisse se fait plus ou moins facilement, suivant leurs dimensions. Pour se prononcer sur la valeur d'un lait il faut faire trois opérations : 1° on prend le degré au lactodensimètre du lait entier ; 2° on laisse la crème se séparer du lait non coupé dans le crémomètre, et on note la hauteur de la couche de crème ; 3° on enlève la crème à l'aide d'une cuiller et on prend le degré au lactodensimètre du lait écrémé. Les causes d'erreur sont ainsi évitées et on possède trois données qui permettent de conclure avec certitude.

Fig. 107. Lactobutyromètre.

3° *Lactobutyromètre de Marchand*. Cet instrument donne des indications assez précises sur la richesse en graisse d'un lait. Il se compose d'un tube fermé à un bout (V. *fig.* 107) et divisé en trois parties de 10 centimètres cubes chacune. Les trois centimètres supérieurs sont divisés en dixièmes et les divisions s'élèvent

Digitized by Google

un peu au-dessus du trait supérieur. On remplit ce tube jusqu'à la division 10, on y ajoute deux gouttes de soude caustique pour empêcher la coagulation des matières albuminoïdes, on verse de l'éther jusqu'à la division 20 et on agite, enfin on achève de remplir le tube avec de l'alcool à 90° et on agite encore. On bouche le tube et on le maintient pendant quelque temps au repos et à 40°. Pour cela, on place l'instrument dans un manchon en ferblanc servant de bain-marie et à la base duquel se trouve une cuvette, où l'on allume de l'alcool. (V. *fig.* 108.) Au bout d'un certain temps, il se forme à la partie supérieure une couche oléagineuse. On note le nombre de divisions qu'occupe cette couche. Chacune correspond à 2gr,33 de beurre par litre de lait. Il faut ajouter au produit le nombre 12,6, qui représente la quantité de graisse en solution dans le mélange d'alcool et d'éther.

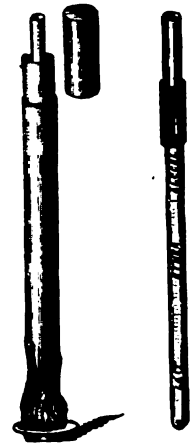


Fig. 108.
Lactobutyromètre.

Salleron a adapté sur le tube un curseur gradué dont la première division porte le chiffre de 12,6 et qui donne directement la quantité de matière grasse contenue dans un litre de lait (V. *fig.* 108). Un bon lait contient au moins 30 grammes de beurre par litre.

4° *Lactoscope de Donné.* Le lactoscope de Donné est commode pour l'analyse du lait de femme, car il permet d'opérer sur de petites quantités seulement de matière. Donné admet que la richesse d'un lait est proportionnelle à son opacité. Le lactoscope (V. *fig.* 109) se compose de deux tubes entrant l'un dans l'autre et fermés par deux glaces qui se rapprochent au contact ou s'éloignent au moyen d'un pas de vis. Un petit entonnoir placé à la partie supérieure permet d'introduire le lait dans l'espace compris entre les lames; un manche sert à tenir l'instrument. Le tube intérieur qui se visse dans l'autre porte sur sa longueur 50 divisions et des chiffres qui indiquent la richesse du lait. Lorsque l'appareil est à 0°, les deux lames se touchent. On remplit alors l'entonnoir de lait, on écarte les deux verres

Digitized by Google

en tournant la vis ; le lait descend dans l'espace vide compris entre les deux glaces. On regarde à travers cette couche, dans une chambre obscure, la flamme d'une bougie placée à 1 mètre de distance. Lorsque la flamme cesse d'être visible, on note le nombre de tours et de fractions de tours qu'il a fallu pour arriver à ce résultat. On peut ainsi comparer différents laits au point de vue de leur opacité.

Fig. 109. — Lactoscope.

§ 358. — Bile.

a. Caractères physiques. — La bile est un liquide jaune ou jaune-rougeâtre chez l'homme et les carnivores, vert chez les herbivores. Sa saveur est fade et amère. Elle est visqueuse ; sa densité varie entre 1,015 et 1,032. Sa réaction est faiblement alcaline chez les herbivores, acide chez les carnivores. (Cl. Bernard.)

b. Composition. — La bile de l'homme contient de l'eau, des acides glycocholique et taurocholique à l'état de sels de sodium, de la choline, des pigments biliaires, de l'urobiline, de la cholestérine, des corps gras, des savons, de l'acide phospoglycérique, de la lécithine, du mucus et des sels. En fait de gaz, on trouve dans la bile de l'anhydride carbonique et des traces d'azote et d'oxygène.

On trouvera encore dans la bile, dans certains cas pathologiques, du glucose, de l'urée (après l'extirpation des reins, dans le choléra, la maladie de Bright), de l'acide lactique, de la leucine et de la tyrosine, du sang, du pus, de l'albumine, etc.

Enfin, on rencontre quelquefois dans ce liquide des composés qui n'existent pas normalement, mais qui proviennent de la décomposition de principes normaux. Ces composés

Digitized by Google

sont : l'acide cholalique, la dyslysine, la taurine et l'ammoniaque.

c. **Composition quantitative.** — Gorup-Besanez donne le tableau suivant de la composition de la bile de l'homme :

Pour 1,000 parties.	Homme de 49 ans guillotiné	Femme de 29 ans guillotinée	Homme de 68 ans foudroyé
Eau	822,7	898,1	908,7
Parties solides	177,3	101,9	91,3
Dont : Sels d'acides biliaires	107,9	56,5	73,7
Graisses / Cholestérine	47,3	30,9	
Mucus et matières colorantes	22,1	14,5	17,6
Sels inorganiques	10,8	6,3	»

Jacobsen a analysé la bile d'un homme atteint d'une fistule biliaire. Il a trouvé la bile qui s'écoulait plus riche en eau que ne l'indiquent les analyses de Gorup-Besanez. Nasse aussi a remarqué que la bile qui s'écoulait par une fistule biliaire chez un chien était plus riche en eau que la bile prise dans la vésicule. D'après Jacobsen, la bile de l'homme ne renfermerait pas ou, dans tous les cas, ne contiendrait que fort peu d'acide taurocholique. Elle se rapproche donc de la bile des herbivores.

Les cendres de la bile contiennent, d'après Jacobsen :

Pour 100 parties :	
Chlorure de sodium	65,16
Chlorure de potassium	3,39
Carbonate de sodium	11,11
Phosphate de sodium	15,91
Phosphate de calcium	4,44

Traces de fer, de manganèse et de cuivre.

§ 359. — Calculs biliaires.

Un grand nombre de substances sont susceptibles d'entrer dans la composition des calculs biliaires. La plupart de ces calculs renferment principalement de la cholestérine cristallisée, mêlée à des proportions variables de matière co-

Digitized by Google

lorante en combinaison calcaire. (V. § 339, p. 704.) Souvent les calculs biliaires sont uniquement composés de cholestérine. Enfin les calculs de cholestérine présentent presque toujours au centre un amas de mucus autour duquel sont disposées des couches concentriques de cholestérine de moins en moins colorées.

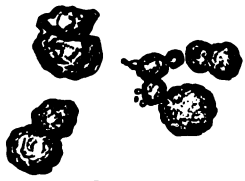


Fig. 110.
Glycocholate de calcium.

On a également trouvé chez l'homme des concrétions formées par des sels de calcium des acides biliaires. Ces sels calcaires sont solubles dans l'alcool. Les acides minéraux leur enlèvent la chaux. Enfin, ils donnent la réaction des acides biliaires lorsqu'on les traite par le mélange de sucre et d'acide sulfurique. (V. § 310, p. 664.)

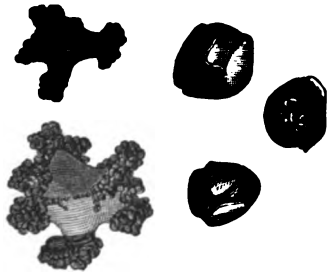


Fig. 111 et 112. — Calculs biliaires.

La solution alcoolique d'un calcul de glycocholate de calcium pris chez l'homme laisse déposer ce sel en conglomérations brillantes et semblables à la leucine (V. *fig.* 110). (Frerichs.)

Les calculs sont ordinairement en grand nombre dans la vésicule biliaire ; ils ont alors des formes polyédriques (V. *fig.* 111 et 112) dues à l'usure des surfaces aux points de contact.

Fig. 113 et 114. — Calculs de cholestérine.

Ils sont le plus souvent bruns ou verdâtres, quelquefois les parties anguleuses se recouvrent d'un fort dépôt de pigment. (V. *fig.* 111.) Rarement les cristaux de cholestérine sont tout à fait blancs et formés d'épaisses couches anfractueuses. (V *fig.* 114.) Enfin, à la section, on voit souvent les lamelles de cholestérine affecter la disposition radiée. (V. *fig.* 113.)

Digitized by Google

On démontre facilement la présence de la cholestérine dans un calcul en épuisant celui-ci par un mélange d'alcool et d'éther, évaporant la solution éthéro-alcoolique et caractérisant le dépôt cristallin obtenu. (V. § 200, p. 419.)

§ 360. — Sperme.

Le sperme éjaculé est un liquide alcalin, clair, filant, avec des îlots d'une substance blanche, opaque, d'une odeur spéciale (de lessive), d'une saveur salée.

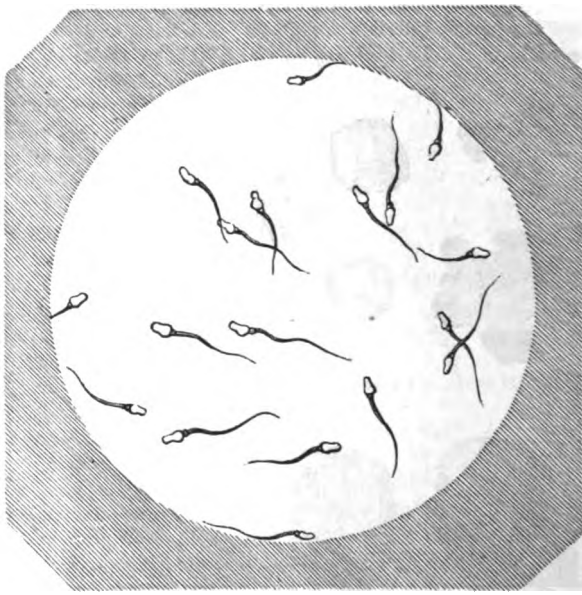


Fig. 115. — Spermatozoïdes.

Lorsqu'on examine le sperme au microscope, on y constate la présence caractéristique des *spermatozoïdes*. Les spermatozoïdes se composent (V. *fig.* 115) d'un renflement

Digitized by Google

(tête) et d'un appendice filiforme se terminant en pointe très-fine (queue).

De plus, on constate presque toujours dans le sperme refroidi, des cristaux de teinte ambrée, qui sont des prismes rhomboédriques très-allongés, soit isolés (V. *fig.* 116 *a, c, d, e*), soit réunis en croix, en étoile (*b*), etc. Ils offrent les caractères des cristaux de phosphate de calcium. Ils sont quelquefois d'un volume assez considérable (V. *fig.* 117)

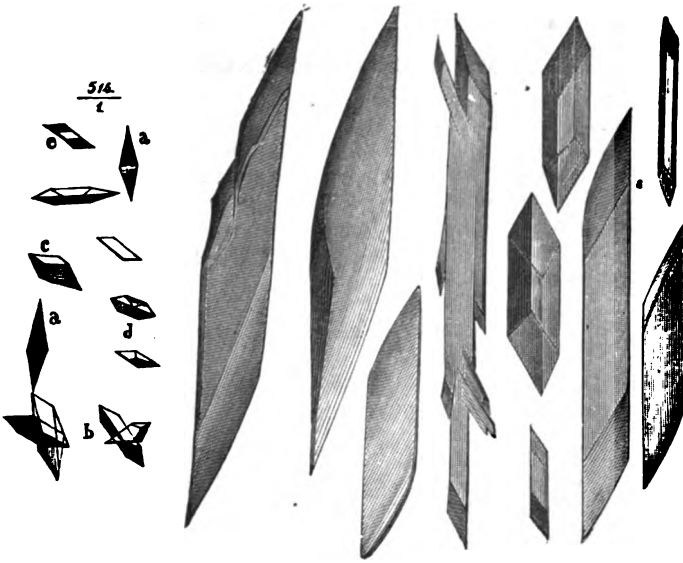


Fig 116 et 117. — Phosphate de calcium.

et se brisent facilement. Ces cristaux sont aussi parfois accompagnés de cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien. Ceux-ci sont blancs. (Robin.)

On a souvent à déterminer, en médecine légale, si des taches trouvées sur des vêtements sont des taches de sperme.

On y arrive en faisant tremper la tache dans de l'eau pure. Lorsque la matière est bien imbibée, on râcle la surface du linge avec un scalpel et on examine la partie enlevée au microscope. La présence des spermatozoïdes est caractéristique.

Digitized by Google

Le sperme contient de la mucine, des matières albuminoïdes, de la lécithine, de la cholestérine et des composés inorganiques. On a donné le nom de *spermatine* à la matière albuminoïde qu'on retire du sperme. (Hünefeld.)

De tous les liquides de l'organisme, le sperme est celui qui laisse à l'évaporation le plus de parties fixes. Il renferme (chez l'homme) de 890-900 p. 1000 d'eau et environ 100-110 p. 1000 de parties fixes; celles-ci se décomposent en 60 p. 100 de matières organiques et 40 p. 100 de sels.

§ 361. — Salive mixte.

La salive est un liquide incolore, légèrement filant. Sa densité est comprise entre 1,004 et 1,006. Elle renferme de la ptyaline et du sulfocyanure de potassium. Elle est tantôt alcaline, tantôt acide.

Les analyses suivantes donneront une idée de la composition de la salive. On remarquera que ce liquide est très-pauvre en matières solides.

Pour 1000 parties.	Fr. Simon.	Berzélius.	Frerichs.
Eau	991,22	992,9	994,10
Matières solides	8,78	7,1	5,9
Dont : Ptyaline	4,37	2,9	1,42
Mucine	1,40	1,4	2,13
Sulfocyanure	»	»	0,10
Sels	»	1,9	2,19

La salive renferme notamment du carbonate de calcium en solution dans un excès d'anhydride carbonique. Le carbonate de calcium se dépose sous forme d'une membrane cristalline lorsqu'on abandonne la salive à elle-même.

§ 362. — Suc gastrique.

Le suc gastrique est un liquide incolore, très-fluide. Sa densité est de 1,005 environ. Le suc gastrique renferme, comme la salive, peu de matières solides. Sa réaction est

Digitized by Google

fortement acide. Il renferme de l'acide chlorhydrique libre et un ferment spécial, la pepsine.

Schmidt a donné les analyses suivantes du suc gastrique :

Pour 1,000 parties.	Homme Suc gastrique avec salive	Chien Suc gastrique sans salive	Chien Suc gastrique avec salive
Eau	994,40	973,0	971,2
Matières solides	5,60	27,0	28,8
Dont : Matières organiques	3,19	17,1	17,3
Chlorure de sodium	1,46	2,5	3,1
Chlorure de potassium	0,55	1,1	1,1
Chlorure de calcium	0,06	0,6	1,7
Acide chlorhydrique	0,20	3,1	2,3
Phosphate de calcium	0,12	1,7	2,3
Phosphate de magnésium		0,2	0,3
Phosphate de fer		0,1	0,1

ERRATA.

Page 8, ligne 16. *Au lieu de :* varieront, *lisez :* varient.

Page 55, ligne 18. *Au lieu de :* comme l'oxygène lui-même, *lisez :* comme l'atome d'oxygène lui-même.

Page 63, ligne 18. *Au lieu de :* 24°,5, *lisez :* — 24°,5.

Page 83, note, ligne 6. *Au lieu de :* les deux tiers, *lisez :* les 3/2.

Page 86, ligne 26. *Au lieu de :* centimètres cubes, *lisez :* centimètres.

Page 105, dernière ligne. *Au lieu de :* le métalloïde, *lisez :* ce métalloïde.

Page 112, ligne 2. *Au lieu de :* 85°, *lisez :* — 85°.

Page 357. *Au lieu de :* Deuxième partie, *lisez :* Troisième partie.

Page 363, ligne 2. *Au lieu de :* $C^n H^{2n+2}$, *lisez :* $C^n H^{2n-2}$.

Page 371, ligne 2. *Au lieu de :* $CH^2 O^2$, *lisez :* $C^n H^{2n} O^2$.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

Préface v

PREMIÈRE PARTIE.

Généralités.

Notions préliminaires. . . 1
Constitution de la matière 2
Combinaisons chimiques; lois. 4
Théorie atomique. 10
Notation. Radicaux. Atomicité. 17
Bases. Acides. Sels. . . . 21
Nomenclature 25
Classification. 28

DEUXIÈME PARTIE.

Étude des corps simples et de leurs principaux composés.

MÉTALLOIDES.

1re *Famille. — Métalloïdes monoatomiques.*

Hydrogène. 29
Chlore. 34
Acide chlorhydrique . . . 40
Chlorures 50
Combinaisons du chlore avec l'oxygène. 55
Hypochlorites 56
Chlorates 60
Brome. 62
Iode. 65
Acides bromhydrique et iodhydrique 68
Bromures 69
Iodures 71
Fluor. 72
Relations des métalloïdes monoatomiques 74

2e *Famille. — Métalloïdes diatomiques.*

Oxygène. 76
Eau. 87
Eau oxygénée 99
Oxydes métalliques . . . 101
Soufre 106
Acide sulfhydrique. . . . 110
Bisulfure d'hydrogène . . 114
Sulfures. 115
Combinaisons du soufre avec l'oxygène 120
Anhydride sulfureux . . . 121
Sulfites 122

Digitized by Google

Pages.
Hyposulfites. 123
Acide hydrosulfureux . . 124
Acide sulfurique. 125
Sulfates 130
Relations des métalloïdes diatomiques. 132

3e *Famille. — Métalloïdes triatomiques.*

Azote. 134
Ammoniaque 137
Combinaisons de l'azote avec l'oxygène. 142
Protoxyde d'azote 143
Bioxyde d'azote 145
Anhydride azoteux ; acide azoteux et azotites. . . 146
Peroxyde d'azote. 148
Acide azotique. 148
Azotates. 153
Phosphore. 154
Combinaisons du phosphore avec l'hydrogène. 164
Hydrogène phosphoré gazeux 165
Combinaisons du phosphore avec le chlore. . 167
Composés oxygénés du phosphore. 168
Acide hypophosphoreux et hypophosphites 170
Acide phosphoreux et sels. 171
Acide phosphorique . . . 172
Phosphates 176
Arsenic 179
Hydrogène arsénié. . . . 180
Composés oxygénés de l'arsenic. 182
Anhydride arsénieux. . . 183
Arsénites 193
Acide arsénique 194
Arséniates. 195
Antimoine. 197
Hydrogène antimonié. . . 198
Trichlorure d'antimoine. . 199
Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène . 201
Protoxyde d'antimoine . . 201
Anhydrides et acides antimoniques 203
Combinaisons de l'antimoine avec le soufre. . 205
Bismuth. 208
Sous-nitrate de bismuth . 209
Relations des éléments de la troisième famille . . 210

Métalloïdes de la 4e Famille.

Bore 213
Acide borique 213
Carbone. 215
Combinaisons du carbone avec l'hydrogène . . . 218
Oxyde de carbone 218
Anhydride carbonique . . 222
Carbonates 228
Sulfure de carbone. . . . 232
Silicium. 232
Anhydride silicique . . . 233
Silicates. 235

MÉTAUX.

Classification. 237

1re *Famille. — Métaux monoatomiques.*

Potassium 241
Chlorure de potassium . . 242
Bromure de potassium . . 244
Oxyde et hydrate de potassium 246
Sulfures de potassium . . 248
Azotate de potassium. . . 249
Carbonate de potassium. . 251
Sels de potassium en général 251
Sodium 253
Chlorure de sodium . . . 254
Sulfures de sodium . . . 257
Sulfate de sodium 258
Borate de sodium 259
Phosphates de sodium . . 259
Carbonates de sodium . . 261
Sels de sodium en général. 264
Lithium. 265
Ammonium . . . . . .

Digitized by Google

Pages.
Chlorure d'ammonium . . 268
Carbonates d'ammonium . 268
Sels ammoniacaux en général 269
Argent 269
Azotate d'argent 272
Sels d'argent en général . 274
Relations des métaux de la 1re famille. 275

2e *Famille.* — *Métaux diatomiques.*

Calcium. 276
Chlorure de calcium . . . 276
Oxyde de calcium. . . . 277
Sulfure de calcium. . . . 278
Sulfate de calcium. . . . 279
Phosphates de calcium. . 279
Carbonate de calcium . . 283
Sels de calcium en général. 284
Strontium 285
Baryum. 286
Plomb. 287
Oxydes de plomb 289
Carbonate de plomb . . . 290
Sels de plomb en général. 291
Relations des métaux de la 2e famille 293

3e *Famille.* — *Métaux diatomiques.*

Magnésium 294
Oxyde de magnésium . . 295
Phosphates de magnésium. 296
Carbonates de magnésium. 298
Silicates de magnésium. . 300
Sels de magnésium en général 300
Zinc 301
Chlorure de zinc. 301
Oxyde de zinc. 302
Sulfate de zinc. 303
Sels de zinc en général. . 304
Relations des métaux de la 3e famille. 305

4e *Famille.* — *Métaux diatomiques.*

Cuivre 305
Sulfate de cuivre. 307
Sels de cuivre en général. 308
Mercure. 311
Chlorure mercureux . . . 314
Iodure mercureux 314
Sels mercureux en général. 315
Chlorure mercurique. . . 315
Iodure mercurique. . . . 316
Oxyde mercurique. . . . 317
Sulfure mercurique. . . . 318
Azotate mercurique . . . 319
Sels mercuriques en général 319
Relations des métaux de la 4e famille. 320

5e *Famille.* — *Métaux triatomiques.*

Or 321

6e *Famille.* — *Métaux tétratomiques.*

Fer. 323
Chlorure ferreux. 327
Iodure ferreux. 328
Oxyde ferreux. 329
Sulfure ferreux 329
Sulfate ferreux. 330
Carbonate ferreux 330
Sels ferreux en général. . 331
Chlorure ferrique 331
Oxydes et hydrates ferriques. 333
Sels ferriques en général. 335
Manganèse. 335
Composés oxygénés du manganèse 336
Sels de manganèse en général 338
Chrome. 339
Composés oxygénés du chrome 339
Sels de chrome en général. 341
Aluminium 341
Chlorure d'aluminium . 342
Oxyde d'aluminium . . . 343

Digitized by Google

Pages.
Sulfate double d'aluminium et de potassium 344
Sels d'aluminium en général 345
Relations des métaux de la 6e famille. 345

7e *Famille. — Métaux tétratomiques.*

Étain 348
Composés stanneux . . . 349
Composés stanniques . . 349
Platine 350
Relations des métaux de la 7e famille. 352
Air atmosphérique 352

TROISIÈME PARTIE.

Chimie organique.

Notions préliminaires 357

1re *Famille. — Hydrocarbures.*

Hydrocarbures de la 1re série 369
Méthane. 371
Hydrocarbures de la 2e série 372
Éthylène 374
Hydrocarbures de la 3e série 375
Hydrocarbures de la 4e série 376
Essence de térébenthine . 376
Hydrocarbures de la 5e série 378
Benzine. 390
Hydrocarbures isologues des carbures aromatiques 391

2e *Famille. — Alcools.*

Alcools en général 394
Des alcools monoatomiques en général. 400
Alcools polyatomiques et alcools condensés . . . 404
Alcool éthylique ou alcool ordinaire 410
Vins 414
Cholestérine. 417
Glycérine 422
Glucoses en général . . . 425
Glucose 427
Sucre musculaire. 438
Lévulose 438
Chondroglucose 439
Inosite 439
Saccharoses ou alcools polyglucosiques 441
Sucre de canne 442
Lactose 445
Anhydrides des alcools polyglucosiques 447
Amidon 448
Farines 450
Dextrine. 453
Glucogène. 454
Cellulose 459
Gommes, mucilages, matières pectiques 461
Phénols 462
Phénol 468
Acide picrique. 470
Crésylol. 471
Thymol 471
Pyrocatéchine 472
Pyrogallol. 472

3e *Famille. — Acides.*

Acides en général 473
Acides monoatomiques . . 474
Acide formique 484
Acide acétique. 487
Acétates. 490
Vinaigres 492
Acide propionique 493
Acide butyrique 493

Digitized by Google

Pages.
Acide valérique 494
Acides caproïque, caprylique, caprique 495
Séparation des acides gras volatils 495
Acide palmique et stéarique 498
Savons 501
Acide oléique 502
Acide benzoïque. 504
Acides diatomiques et monobasiques 507
Acides lactiques 512
Lactates. 518
Acide salicylique 519
Acides diatomiques et bibasiques. 520
Acide oxalique. 522
Oxalates 527
Acide succinique 528
Acides polyatomiques . . 532
Acide malique. 533
Acide gallique. 535
Tannin 537
Acide tartrique 539
Tartrates et émétiques . . 542
Acide citrique 544
Citrates 546
Acide cholalique. 546

4e *Famille. — Aldéhydes.*

Aldéhydes en général . . 550
Aldéhyde 552
Chloral 554
Aldéhyde benzoïque . . . 555
Acétones 557
Acétone. 559
Camphres 559

5e *Famille. — Éthers.*

Éthers en général. 561
Éthers salins. 561
Chloroforme. 566
Iodoforme. 570
Chlorure d'éthyle 570
Iodure d'éthyle 571
Éther azoteux 572
Éther azotique. 572
Éther acétique. 573
Corps gras. 573
Acide phosphoglycérique . 577
Glucosides. 577
Éthers oxydes. 580
Éther ordinaire. 581

6e *Famille. — Amines.*

Amines en général. . . . 584
Méthylamine. 591
Triméthylamine 591
Névrine. 592
Lécithine 593
Aniline 595
Indican 596
Indigotine. 598
Indol 601
Glycocolle. 603
Leucine. 606
Tyrosine. 608
Taurine. 610
Guanidines 613
Créatine. 615
Créatinine. 618
Composés cyanogénés . . 621
Cyanogène 621
Acide cyanhydrique . . . 623
Cyanures métalliques. . . 628
Cyanures alcooliques. . . 635
Acide cyanique 637
Cyanates métalliques. . . 638
Cyanates alcooliques. . . 639
Acide sulfocyanique . . . 640

7e *Famille. — Amides.*

Amides en général. . . . 640
Urée 646
Sulfurée. 652
Composés uriques 653
Acide oxalurique. 653
Allantoïne. 654
Alcalamides 657
Acide hippurique. 658
Acide taurocholique . . . 662
Acide glycocholique . . . 665

Digitized by Google

COMPOSÉS NON SÉRIÉS.

	Pages.
Alcaloïdes naturels	668
Cicutine	670
Nicotine	671
Alcaloïdes de l'opium	671
Morphine	672
Codéine	673
Narcéine	673
Quinine	674
Cinchonine	676
Strychnine	677
Brucine	677
Atropine	678
Alcaloïdes divers	678
Empoisonnement par les alcaloïdes	679
Santonine	681
Cantharidine	681
Excrétine	682
Acide excrétoléique	682
Séroline	682
Stercorine	682
Acide urique	683
Sarcine	689
Hypoxanthine	689
Xanthine	690
Guanine	692
Cystine	693
Acide inosique	695
Carnine	996
Hémoglobine	696
Hématine	703
Matières colorantes de la bile	704
Matières colorantes de l'urine	707
Matières pigmentaires diverses	708
Substances albuminoïdes	709
Albumine	714
Caséine	716
Syntonine	717
Albuminoses	717
Fibrine	718
Substance amyloïde	720
Ferments solubles	720
Mucine	723
Osséine	723
Gélatine	724
Chondrine	724

QUATRIÈME PARTIE.

Composition des principaux liquides du corps humain.

Sang	725
Lymphe et chyle	730
Urine	732
Calculs urinaires	738
Lait	741
Bile	745
Calculs biliaires	746
Sperme	748
Salive mixte	750
Suc gastrique	750

Table des matières 752
Table alphabétique 758

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE.

A.

	Pages.
Acerdèse	336
Acétamide	642
Acétates	490
Acétate d'éthyle	573
Acétone ordinaire	559
Acétones	557
Acétylène	363, 375
Acides en général	22
Acides organiques	473
— acétoniques	558
— aromatiques	474
— bibasiques	101
— diatomiques et monobasiques	507
— gras	474
— monoatomiques	474
— monobasiques	101, 474
— tribasiques	169
Acide acétique	457
— aconitique	532
— antimonique	203
— arsénieux	183
— arsénique	194
— azoteux	146
— azotique	148
— benzoïque	483, 505
— borique	213
— bromhydrique	68
— bromique	75
— butyrique	493
— caprique	495
— caproïque	495
— caprylique	495
— carbolique	468
— carbonique	222
— cérébrique	595
— chénocholalique	549
— chénotaurocholique	549
Acide chloreux	53
— chlorhydrique	40
— chlorique	53
— cholalique	546
— chromique	340
— cinnamique	483
— citraconique	545
— citrique	544
— cyanhydrique	623
— distéarophosphoglycérique	594
— disulfurique	129
— ellagique	536
— érythrique	533
— ferrique	334
— fluorhydrique	73
— formique	484
— fumarique	521, 533
— gallique	535
— glycérique	424
— glycocholique	665
— glycolique	507
— gummique	461
— hippurique	658
— hydrofluosilicique	235
— hydrosulfureux	124
— hyocholique	549
— hyotaurocholique	549
— hypochloreux	53
— hypophosphoreux	170
— hyposulfureux	121
— hyposulfurique	121
— iodhydrique	68
— iodique	75
— itaconique	545
— lactique	512
— leucique	511
— lithofellinique	549

Digitized by Google

Pages.
Acide maléique . . . 521, 533
— malique. 533
— malonique. 521
— manganique. . . . 337
— mannitique 533
— margarique 482
— méconique 671
— mésoxalique. . . . 558
— métaantimonique . 204
— métagummique . . 461
— métapectique . . . 461
— métaphosphorique . 175
— métastannique. . . 350
— mucique . . . 533, 426
— nitrique. 148
— oléique 502
— oxalique 522
— oxamique 641
— oxybenzoïque . . . 512
— palmitique 498
— paralactique. . . . 512
— pectique 462
— perchlorique. . . . 53
— perchromique . . . 101
— permanganique . . 337
— phénique 468
— phosphatique . . . 172
— phosphoglycérique . 577
— phosphoreux. . . . 171
— phosphorique . . . 172
— phtalique 521
— picrique. . . . 465, 470
— pimélique 521
— propionique 493
— protocatéchique . . 536
— prussique 623
— pyrogallique. . . . 472
— pyrophosphorique . 174
— pyruvique. . . 508, 558
— racémique. 539
— ricinolique 512
— saccharique . . 533, 426
— salicylique . . 512, 519
— salicylurique . . . 519
— sarcolactique . . . 512
— sébacique 521
— silicique. 234
— stannique 349
— stéarique . . . 482, 498
— subérique 521
— succinique. 528
— sulfhydrique. . . . 110
— sulfocarbonique . . 232
— sulfovinique. . 412, 565

Pages.
Acide sulfureux 122
— sulfurique. 125
— tannique. 537
— tartrique 539
— tartronique 400
— taurocholique . . . 662
— taurylique. 471
— téréphtalique . . . 521
— thymique 471
— trichloracétique . . 555
— trinitrophénique . . 470
— urique 683
— valérique 494
Acides thioniques 121
Acidimétrie 45
Acier 326
Aconitine 679
Acroléine 424
Adipocire 576
Aethiops martial. 334
— minéral. 115
Affinité 4, 7
Air atmosphérique 352
Alcalamides 657
Alcalimétrie 45, 49
Alcaloïdes. 668
Alcoolatures. 410
Alcoolats 410
Alcoolés. 410
Alcools en général. . . . 394
Alcools condensés 404
— diatomiques . . . 405
— monoatomiques. . 400
— normaux et non normaux 399
— polyatomiques . . 406
— polyglucosiques . 441
— primaires 396
— secondaires . . . 397
— tertiaires. 398
— triatomiques . . . 406
Alcool allylique 408
— amylique 408
— benzylique 408
— cholestérique . . . 417
— méthylique 408
— ordinaire . . . 408, 409
Aldéhydes en général . . 550
Aldéhyde acrylique . . . 424
— benzoïque . . . 555
— cinnamique . . 551
— ordinaire ou vinique 552
Aleuromètre. 452

Digitized by Google

Pages.
Alliages 26
Allumettes 158
Alphénols 579
Aluminates 343
Alumine 343
Aluminium 341
Alun 344
Alunite 344
Aluns 131
Amalgames 26
Amiante 300
Amides 640
Amidon 448
Amines en général 584
Ammoniaque 137
Ammonium 266
Amygdaline 578
Analyse élémentaire des matières organiques . . 357
Analyse immédiate 357
— volumétrique . . 46
Anhydride acétique . . . 478
— antimonieux . . 201
— arsénieux . . . 183
— azoteux 146
— carbonique . . 222
— hypoazotique . 148
— phosphorique . 173
— silicique 233
— sulfureux . . . 121
— sulfurique . . . 129
Anhydrides 478, 26
Anhydrides des alcools polyglucosiques 447
Aniline 595
Anthracite 217
Antimoine 197
Antimoniate (bimeta) de potassium 204
Antimonyle 202
Appareil de Marsh 190
— de Woulf 25
Argent corné 274
— métallique 270
Argiles 341
Aromatiques (composés) . 368
Arragonite 283
Arséniates 195
Arsenic 179
Arsénites 193
Asbeste 300
Asparagine 641
Atomes 4
Atomicité 19
Atropine 678
Azotates 153
Azotate d'ammonium . . . 270
— d'argent 272
— de bismuth . . . 209
— d'éthyle 572
— mercurique . . . 319
— de plomb 289
— de potassium . . . 249
— de sodium 250
Azote 134
Azotite d'éthyle 572
Azotites 146

B.

Baryte 286
Baryum 286
Bases en général 21
— alcalines 238
— alcalino-terreuses . 238
— organiques 584
— terreuses 238
Bauxite 444
Benjoin 504
Benzine 379, 390
Beurre 402
Beurre d'antimoine 199
Bichlorure de mercure . . 315
Bichromate de potassium . 340
Bile 745
Bilirubine 704
Biliverdine 705
Bioxyde d'azote 143
— de baryum . 72, 100, 286
— d'hydrogène . . . 99
— de manganèse . . 336
— de plomb 289
Bismuth 208
Bisulfure de calcium . 114, 278
— d'hydrogène . . 114
Blanc de baleine 409
— de fard 209
— de plomb 290
— de zinc 303
Blende 303
Bleu céleste 308
— de Prusse 634
Borate de soude ou borax 215, 259
Bore 213

Digitized by Google

Pages.
Bornéol 560
Boules de mars de Nancy. 544
Braunite. 336
Brome 62
Bromure d'argent 275
Bromure de potassium . . 244
Bromures 69
Bronze 306
Brucine 677

C.

Cacodyle 489
Caillot de sang. . . . 718, 725
Calamine 301
Calcium. 276
Calculs biliaires 746
— urinaires. 738
Calomel. 313
Caméléon minéral 337
Campêche. 416
Camphre artificiel 377
— de Bornéo . . . 560
— des laurinées . . 560
Caramel. 443
Carbonate d'ammonium . 268
— de calcium . . 283
— ferreux . . . 330
— de magnésium. . . . 298
— de plomb . . 290
— de potassium. 251
— de sodium . . 261
Carbonates 228
Carbone. 215
Carbures d'hydrogène . . 369
Caséine 716
Cassitérite. 348
Célestine 285
Cellulose 459
Cérébrine 595
Cérébrote 595
Céruse 290
Charbon de bois. 216
Charbon végétal. 215
Chaux. 277
— sodée. 360
Chloral 554
Chlorates 60
Chlorate de potassium . . 61
Chlore 34
Chlorhydrate d'ammoniaque. 268
Chloroforme. 566
Chlorométrie 59
Chlorures en général. . . 50
Chlorures désinfectants et décolorants 56
Chlorure d'aluminium . . 342
— d'ammonium . . 268
— d'argent 274
— d'azote. 140
— de bismuth. . . 208
— de calcium . . . 276
— de chaux. . . . 57
— cuivreux 309
— d'éthyle 570
— d'éthylene . . . 373
— ferreux. 327
— ferrique 331
— de magnésium . 51
— mercureux . . . 312
— mercurique. . . 315
— d'or 322
— de platine . . . 351
— de plomb. . . . 292
— de potassium . . 242
— de radicaux d'acides. 477
— de silicium. . . 233
— de sodium . . . 254
— de zinc. 301
Chlorurométrie 51
Cholestérine. 417
Choline 592
Chondrine. 724
Chondroglucose 439
Chromate de plomb . . . 340
— de potassium. . 340
Chrome. 339
Chyle. 730
Ciments. 278
Cinabre 311
— d'antimoine. . . . 207
Cinchonine 676
Cires 409
Citrates. 546
Classification 28
— des glucoses. . 427
— des métalloïdes. 28

Digitized by Google

Pages.
Classification des métaux 238, 240
— des oxydes . . 105
— des sulfures. 116, 118
Coaltar 468
Cobalt 346
Cochenille. 416
Codéine. 673
Cohésion 3
Colcothar 333
Colle forte. 724
Collodion 459
— riciné ou élastique 460
Colophane. 376
Combinaison. 3
Combinaisons atomiques, moléculaires. 95
Combustion vive, lente. . 80
Composés gras et aromatiques. 368
Conine 679
Constitution de la matière 3
— des gaz . . . 4
Corindon 343
Corps composés 2
— gras. 573
— isomères 361
— isomorphes 9
— organisés et organiques 357
Pages.
Corps polymères. 407
— simples 2
Couperose blanche. . . . 303
— bleue 307
— verte 330
Coton. 460
— poudre 460
Craie 283
Créatine 615
Créatinine. 618
Crème 741
— de tartre 542
— — soluble . . 544
Crémomètre. 743
Crésylol. 471
Crocus metallorum. . . . 205
Cuir 538
Cuivre 305
— pyriteux 305
Cupricum 308
Cuprosum. 397
Cyanate d'ammonium . . 639
— d'éthyle 639
— de potassium . . 638
Cyanoferrures 632
Cyanogène 621
Cyanure d'éthyle. 635
— de mercure. . . 631
— de potassium . . 630
Cystine 693

D.

Déliquescents (sels) . . . 95
Destruction des matières organiques 358
Dextrine. 453
Diamant. 216
Diamides 641
Diamines 385
Diastase. 449
Dichromate de potassium. 340
Digitaline 579
Dissociation 14, 94
Dissolution 93
Distinction des sulfures et de l'acide sulfhydrique. 120
Dolomie. 296
Dyslysine 547

E.

Eau. 87
— de baryte 286
— blanche. 491
— céleste 308
— de chaux 277
— de cristallisation. . . 95
— distillée. 90
Eau de Goulard 491
— de Javel. 57
— magnésienne 299
— de mer 99
— de-vie 415
— oxygénée 76, 99
— régale. 152

Digitized by Google

Pages.
Eau phagédénique jaune. 317
Eaux acidulées. 98
— alcalines. 99
— bromurées 99
— chlorurées 99
— ferrugineuses. . . . 99
— iodurées. 99
— lourdes ou crues . . 98
— magnésiennes . . . 99
— médicinales 95
— météoriques 89
— potables. 95
— salées. 98
— séléniteuses 98
— sulfatées. 99
— sulfureuses. 99
— telluriques. 89
Efflorescents (sels) 95
Éléments 4
Émétiques. 542
Emplâtre simple 502
Empois 449
Emulsine 578
Encre. 538
Éponge de platine 350
Équations 18
Équivalents 8
Erythrite 408

Pages.
Esprit de bois ou alcool méthylique 408
Essence d'ail. 409
— d'amandes amères 555
— de cannelle . . . 551
— de gaultheria . . 409
— de mirbane . . . 556
— de moutarde. . . 579
— de térébenthine . 376
Étain 348
État naissant. 7
Éthane 365
Éther acétique. 573
— butyrique 494
— chlorhydrique . . . 570
— iodhydrique 571
— œnanthique 414
— ordinaire 581
Éthers 561
— composés 561
— oxydes 580
— salins. 561
— simples 561
Éthiops martial. 334
— minéral. 115
Éthylamine 588
Éthylène 374
Eudiomètres. 88
Extrait de Saturne 491

F.

Farines 450
Fécule 448
Fer. 323
— passif. 326
— pyrophorique 325
— réduit 326, 324
Ferment alcoolique . . . 410
— inversif. 444
Fermentation gallique . . 535
— lactique . . 513
Ferricum 327
Ferrosum 327
Feu grisou 372

Fibrine 718
Flamme. 374
Fleurs d'antimoine. . . . 201
— de soufre 107
Fluor 72
Fluorure de calcium. 73, 285
— de silicium 235
Flux noir 512
Foie d'antimoine. 205
— de soufre. 248
— — calcaire . . 278
Fuchsine 416, 596
Fulmicoton 460

G.

Galactose 446
Galène 287
Gaz de l'éclairage 374
Gaz de l'eau. 97
— hilarant. 143

Gaz des marais 371
— du sang. 727
Gélatine. 724
Généralités sur les acides. 473
— alcaloïdes . . 668

Digitized by Google

Pages.
Généralités sur les alcools 394
— aldéhydes . . 550
— éthers 561
— métaux. . . . 237
— sels 23
Globules du chyle 730
— du sang 726
— du lait 741
— de la lymphe . . 730
Globuline 715
Glucogène. 454
Glucose. 427
Glucoses 427
Glucosides. 429, 577
Gluten 451
Glycérés, glycérolés . . . 423
Glycérides. 563
Glycérine 422
Glycocolle. 603
Glycols 394
Glycyrrhizine 578
Gommes. 461
Goudron de bois. . . 468, 460
Graphite 216
Gras de cadavre 576
Gypse. 279

H.

Hématine. 703
Hématocristalline 696
Hémochromogène 701
Hémoglobine 696
— bioxyazotée. 146
Hétérologues (séries) . . . 366
Homologues (séries) . . . 360
Huile de croton 483
— des Hollandais . . . 375
— de ricin 512
Hydrogène 29
— antimonié 198
— arsénié 180
— phosphoré gazeux 165
Hydrogène sulfuré 110
Hydrosulfite de sodium 125
Hydrure d'acétyle ou aldéhyde 552
— de benzoyle. . . 555
— d'éthyle. 370
— de méthyle . . . 371
Hypoazotide. 148
Hypochlorites 56
Hypophosphites 170
Hyposulfites. 123
Hyposulfite de sodium . . 124

I.

Indican 596
Indigotine. 598
Indol 601
Inosite 439
Inuline 438
Iodate de potassium . . . 243
Iode 65
Iodoforme. 570
Iodométrie. 67
Iodure d'amidon 449
— d'ammonium . . . 270
— d'argent . . . 275, 72
Iodure d'azote. 141
— d'éthyle 571
— ferreux. 328
— mercureux 314
— de potassium . . . 243
— — ioduré. 244
Iodures 71
Isologues 360
Isomérie 360
— par compensation. 382
— de position . . . 387
Isomorphisme (loi de l') . 9

J.

Jaune de chrome 340

K.

Kermès 205

Digitized by Google

L.

	Pages.
Lactate de calcium	517
— ferreux	518
Lactates	518
Lactide	514
Lactobutyromètre	743
Lactodensimètre	742
Lactoscope	744
Lactose	445
Lait	741
Lait de chaux	278
Laiton	306
Lampe de sûreté ou de Davy	372
Lana philosophica	302
Laques	343
Léiocome	453
Leucine	606
Lévulose	438
Liqueurs des cailloux	236
— de Fehling	431
— des Hollandais	379
— de Van Swieten	316
Litharge	285
Lithium	265
Lois de Berthollet	23
— des chaleurs spécifiques	15
— de Dulong et Petit	15
— de Gay-Lussac	10
— de l'isomorphisme	9
— des proportions définies	7
— multiples	8
Lymphe	730

M.

Magnésie blanche	298
— calcinée	295
Magnésium	294
Maillechort	306
Manganèse	335
Mannite	396
Marais salants	254
Marbre	283
Margarine	575
Massicot	289
Matière	1
Matière glucogène	455
Matières pectiques	461
Mélanges réfrigérants	93
Mercure	311
Mercuricum	312
Mercurosum	312
Métalloïdes	17
Métaux	17
Méthane	371
Miel	427
Minium	289
Mispickel	179
Molécules	3
Monosulfure de sodium	257
Morphine	672
Mousse de platine	351
Mucilages	461
Mucine	923
Murexide	687
Myéline	595
Myélocome	595
Myronate de potassium	598
Myrosine	579

N.

Naphtaline	393
Narcotine	672
Neurine	592
Névrine	592
Nickel	346
Nicotine	671
Nitre	246
Nitrification	149
Nitriles ou éthers cyanhydriques	635
Nitrobenzine	556
Noir animal	216
— de fumée	217
Noir de platine	351
Nomenclature	25
Notation	18

Digitized by Google

O.

	Pages.
Occlusion (phénomène d').	33
Oléine	575
Oléo-saccharures	378
Onguent napolitain	311
Opium	671
Or	321
— mussif	350
Orpiment	179
Osséine	723
Otolithes	283
Oxalate de calcium	527
— de potassium	527
Oxalates	572
Oxamide	642
Oxéthylénamine	586
Oxéthylène	394
Oxychlorure d'antimoine	200
Oxychlorure de carbone	220
— de phosphore	168
Oxyde des battitures	326
— de carbone	218
— cuivreux	309
— cuivrique	309
— d'éthyle	581
— d'éthylène	581
— magnétique de fer	334
— de plomb	289
— rouge de manganèse	337
Oxydes	26, 101
Oxygène	76
Oxysulfures d'antimoine	205
Ozone	81

P.

Pancréatine	722
Papier ioduré	83
— parchemin	460
Paracyanogène	622
Paraffine	370
Pâte de Canquoin	301
Pectase	462
Pectine	462
Pectose	461
Pentachlorure d'antimoine	200
— de phosphore	167
Pentasulfure d'antimoine	206
Pepsine	722
Perchlorure d'antimoine	200
— de fer	331
— d'or	322
— de phosphore	167
Permanganate de potassium	337
Peroxyde d'azote	148
— de chlore	53
— d'hydrogène	99
— de manganèse	336
Persulfure d'antimoine	207
Pétrole	370
Phénol	468
Phénols	462
— trinitriques	470
Phénomènes chimiques	1
— physiques	1
Phénylamine	595
Phosphate ammoniaco-magnésien	297
— de calcium	279
— de sodium	259
Phosphates	176
Phosphites	171
Phosphore amorphe	163
— ordinaire	154
Pierre à cautère	247
— divine	307
— infernale	272
— à plâtre	279
Plasmine	718
Platine	350
Plâtre	279
Plomb	287
Poids atomiques	11, 14, 16, 17
— moléculaires	12
Potasse à l'alcool	248
— à la chaux	247
— caustique	246
Potassium	241
Poudre d'Algaroth	200
— à canon	250
— escharotique de Dubois	183

Digitized by Google

Pages.
Poudre escharotique du frère Côme . . 183
— de Vienne. . . . 247
Précipité des Allemands . 320
— blanc 312
— *per se* 317
Principe doux des huiles . 422
Principes protéiques . . . 709
Proportions définies . . . 7
— multiples . . 8
Protagon 595
Protocarbure d'hydrogène. 371
Protochlorure de mercure. 312
— de phosphore. 167
Protoiodure de fer 328
Protosulfate de fer 330
Protoxyde d'azote 143
— d'antimoine . . 201
Ptyaline. 722
Pyrite de cuivre 305
— de fer 329
Pyroantimoniate de potassium 204
Pyrocatéchine 472
Pyrogallol. 432
Pyrolusite. 336
Pyroxyline 460

Q.

Quadroxalate de potassium. 523
Quantivalence 21
Quinicine. 674
Quinidine 674
Quinine. 674
Quinquinas 674

R.

Radicaux 19
— acides. 367
— alcooliques . . . 693
Réactif de Fehling 431
— Nessler 141
Réactif de Schweitzer. . . 459
Réalgar 179
Récipient florentin 378
Rosaniline. 596
Rouille 333

S.

Saccharoses 441
Safran de Mars. 333
Salicine. 579
Saligénine. 509, 579
Salive. 750
Salpêtre. 249
Sang 725
— (Caillot du) 725
— (Gaz du). 727
— (Globules du) 726
— (Sérum du) 725
Saponification 562
Sarcosine 617
Savon amygdalin. 501
— animal 501
Savons 501
Sel Alembroth 319
— ammoniac 268
— de Glauber. 258
— d'oseille. 527
— de Schlipp. 207
— de Sedlitz 296
Sel de Seignette. 512
— volatil de corne de cerf. 138
Sels. 22
— ammoniacaux 269
Silicates. 235
Silicium. 232
Sinkaline 592
Sodium 253
Sophistication des farines. 451
Soude caustique 264
Soufre 106
— doré d'antimoine. . 206
Sous-nitrate de bismuth . 209
Spath d'Islande 283
— pesant. 286
Sperme 748
Stéarine. 575
Stibine 205
Strontium 285
Strychnine 677
Sublimé corrosif. 315

Digitized by Google

Pages.
Substance 1
— amyloïde . . . 720
— fibrinogène. . . 719
— fibrinoplastique. 719
Suc gastrique 750
Sucre de gélatine 603
— interverti 443
— de lait 445
— musculaire 438
— ordinaire 442
— de Saturne. 491
Sulfantimoniates 207
Sulfates. 130
Sulfhydrates. 115
Sulfhydrométrie 112
Sulfites 122
Sulfocyanate d'allyle. . . 579
Sulfosels 117
Sulfure d'allyle 409
— d'ammonium . . . 269
— de carbone. . . . 232
— de fer 110
Sulfures métalliques . . . 115
— de potassium . . 248
— de sodium. . . . 257
Surfusion 91

T.

Tableau des acides. . . . 482
— des alcools . . . 408
Tanniu 537
Tartre. 542
Taurine. 610
Teintures alcooliques. . . 410
Térébenthène 376
Térébenthine 376
Théorie atomique 10
— de l'ammonium . 266
— des équivalents . 8
Thymol 471
Titrage de l'acide cyanhydrique 627
— d'un alcali 49
— d'un chlorure. . . 52
— du glucose. . . . 433
Tournesol 24
Trichlorure d'antimoine. . 199
— de phosphore. 167
Trisulfure d'antimoine . . 225
Tunicine 459

U.

Urates. 686
Urée 646
— (Dosage de) 735
Urées composées. . . 645, 653
Urinaires (Calculs) 738
Urine 732
Urine (Composition normale de l'). . . . 733
Urique (acide) 683
Urométrie. 735

V.

Vapeurs rutilantes 148
Verdet 490
Vermillon. 378
Vert de gris. 490
— de Scheele 193
— de Schweinfurt . . . 491
Vinaigres 492
Vinaigres (Falsification des) 492
Vins 414
Vitriol blanc. 303
— bleu 307
— vert 330
— (Huile de). 125

X.

Xanthine. 690

Z.

Zinc 301
Zinc-éthyle 566

Nancy, imprimerie Berger-Levrault et Cie.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google